
الباب الأول
العناصر الانتقالية



الأهـــداف

في نهاية دراسة الطالب لباب العناصر الانتقالية ينبغي أن يكون قادرًا على أن :

- يتعرف عناصر السلسلة الانتقالية الأولى.
- يتعرف الأهمية الاقتصادية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى.
- يكتب التركيب الإلكترونى لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى.
- يفسر سهولة أكسدة أيون الحديد (II) إلى أيون الحديد (III) وصعوبة ذلك في أيون المنجنيز.
- يحدد حالات التأكسد للعناصر.
- يعرف العنصر الانتقالى.
- يتعرف خواص العناصر الانتقالية.
- يفسر التدرج في بعض خواص عناصر السلسلة الانتقالية الأولى بزيادة أعدادها الذرية.
- يحدد المواد الديامغناطيسية والبارامغناطيسية من التركيب الإلكترونى للعنصر الانتقالى.
- يوضح العلاقة بين ألوان أيونات العناصر الانتقالية وتركيبها الإلكترونى.
- يشرح سبب استخدام عناصر السلسلة الانتقالية الأولى كعوامل حفز.
- يتعرف خامات الحديد.
- يتعرف عملية استخلاص الحديد من خاماته داخل الأفران المختلفة.
- يتعرف السبائك وأنواعها.
- يعدد استخدامات السبائك.
- يتعرف خواص الحديد وأكاسيده.

العناصر الانتقالية Transition Elements

درسنا فى الصف الثانى عناصر الفئة (s) وعناصر الفئة (p) اللتين تقعا على جانبى الجدول الدورى الطويل - وسنتناول فى هذا المجال دراسة العناصر الانتقالية التى تحتل المنطقة الوسطى فى هذا الجدول بين هاتين الفئتين. وتشتمل هذه المنطقة على أكثر من 60 عنصراً أى أكثر من نصف عدد العناصر المعروفة.

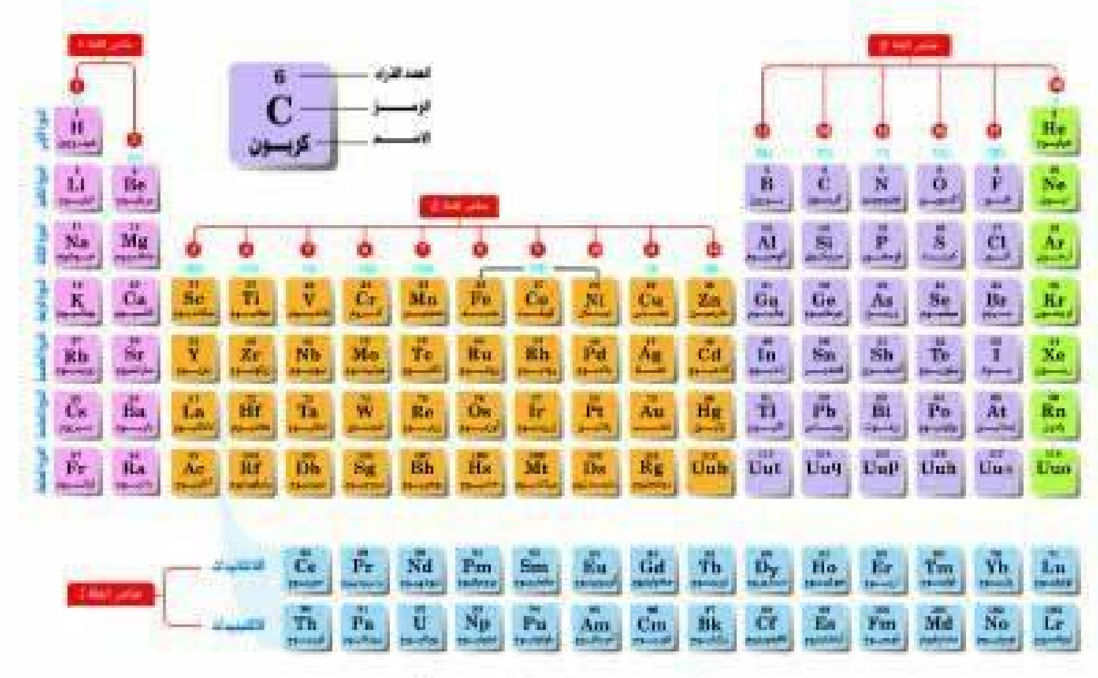
وتنقسم العناصر الانتقالية إلى قسمين رئيسين، هما :

- العناصر الانتقالية الرئيسية Main transition elements
- العناصر الانتقالية الداخلية Inner transition elements

وسوف يكتفى بدراسة العناصر الانتقالية الرئيسية.

العناصر الانتقالية الرئيسية أو عناصر الفئة (d)

يتتابع فى العناصر الانتقالية الرئيسية امتلاء المستوى الفرعى (d) الذى يتسع لعشرة إلكترونات، لذا فهى تتكون من عشرة أعمدة رأسية - يبدأ العمود الأول منها بعناصر يكون تركيبها الإلكترونى $(n-1)\ d^1\ ns^2$ ثم يتتابع امتلاء المستوى الفرعى (d) حتى نصل إلى العمود الأخير ويكون لعناصره التركيب الإلكترونى $(n-1)\ d^{10}\ ns^2$. وهذه الأعمدة من يسار إلى يمين الجدول الدورى هى عبارة عن المجموعات IIIB (3) ، IVB (4) ، VB (5) ، VIB (6) ، VIIB (7) بجانب المجموعة الثامنة VIII التى تشتمل على ثلاث أعمدة رأسية وهى المجموعات (8) ، (9) ، (10) وهى تختلف عن بقية المجموعات (B) فى وجود تشابه بين عناصرها الأفقية أكثر من التشابه بين العناصر الرأسية، ثم يلى المجموعة الثامنة المجموعة IB (11) ثم المجموعة IIB (12) **ويمكن أيضاً تقسيم العناصر الانتقالية الرئيسية إلى أربع سلاسل أفقية، هى :**




(شكل ١-١) الجدول الدورى الطويل

١- السلسلة الانتقالية الأولى: First transition series

بزيادة العدد الذرى يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعى (3d) وتقع فى الدورة الرابعة بعد الكالسيوم وتشمل عشرة عناصر تبدأ بعنصر السكانديوم $_{21}Sc$ $(4s^2, 3d^1)$ وتنتهى بعنصر الخارصين $_{30}Zn$ $(4s^2, 3d^{10})$

٢- السلسلة الانتقالية الثانية : Second transition series

بزيادة العدد الذرى يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعى (4d) وتقع فى الدورة الخامسة وتشمل عشرة عناصر تبدأ بعنصر اليتريوم $_{39}Y$ $(5s^2, 4d^1)$ وتنتهى بعنصر الكادميوم $_{48}Cd$ $(5s^2, 4d^{10})$

٣- السلسلة الانتقالية الثالثة : Third transition series

بزيادة العدد الذرى يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعى (5d) وتقع فى الدورة السادسة وتشمل عشرة عناصر تبدأ بعنصر اللانثانيوم $_{57}La$ $(6s^2, 5d^1)$ وتنتهى بعنصر الزئبق $_{80}Hg$ $(6s^2, 5d^{10})$

٤- السلسلة الانتقالية الرابعة : Fourth transition series

بزيادة العدد الذرى يتتابع فيها امتلاء المستوى الفرعى (6d) وتقع فى الدورة السابعة .

السلسلة الانتقالية الأولى : First transition series

تشتمل هذه السلسلة على عشرة عناصر هى الاسكانديوم (Sc) والتيتانيوم (Ti) والفانديوم (V) والكروم (Cr) والمنجنيز (Mn) والحديد (Fe) والكوبلت (Co) والنيكل (Ni) والنحاس (Cu) والخارصين (Zn).

العنصر	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
% بالوزن	0.0026	0.66	0.02	0.014	0.11	6.3	0.003	0.0089	0.0068	0.0078

ويبين الجدول السابق النسبة المئوية بالوزن لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى فى القشرة الأرضية ورغم أن عناصر السلسلة الانتقالية الأولى مجتمعة يكون حوالى 7% من وزن القشرة الأرضية إلا أن أهميتها الاقتصادية كبيرة والتى نعرضها فيما يلى :

١- **السكانديوم** : يوجد بكميات صغيرة جداً موزعة على نطاق واسع من القشرة الأرضية وعند إضافة نسبة ضئيلة منه إلى الألومنيوم تتكون سبيكة، تمتاز بخفتها وشدة صلابتها، لذا تستخدم فى صناعة طائرات الميج المقاتلة. كما إنه يضاف إلى مصابيح أبخرة الزئبق لإنتاج ضوء عالى الكفاءة، يشبه ضوء الشمس، لذا تستخدم هذه المصابيح فى التصوير التلفزيونى أثناء الليل.



(شكل ١ - ٣) يستخدم التيتانيوم فى عمليات زراعة الأسنان

٢- **التيتانيوم** : عنصر شديد الصلابة كالصلب Steel، ولكنه أقل منه كثافة، وتستخدم سبائكه مع الألومنيوم فى صناعة الطائرات والمركبات الفضائية لأنه يحافظ على متانته فى درجات الحرارة المرتفعة فى الوقت الذى تنخفض فيه متانة الألومنيوم، كما يستخدم فى عمليات زراعة الأسنان والمفاصل الصناعية، لأن الجسم لا يلفظه ولا يسبب أى نوع من التسمم. ومن مركبات التيتانيوم الشائعة، ثانى أكسيد التيتانيوم (TiO_2) الذى يدخل فى تركيب مستحضرات الحماية من أشعة الشمس، حيث تعمل دقائقه النانوية على منع وصول الأشعة فوق البنفسجية للجلد.

٣- **الفانديوم** : عند إضافة نسبة ضئيلة منه إلى الصلب، تتكون سبيكة تتميز بقساوة عالية وقدرة كبيرة على مقاومة التآكل لذا يستخدم فى صناعة زنبركات السيارات. ومن مركباته خامس أكسيد الفانديوم V_2O_5 الذى يستخدم كصبغ فى صناعة السيراميك والزجاج، وكعامل حفاز فى صناعة المغناطيسات فائقة التوصيل.

٤- **الكروم** : عنصر على درجة عالية من النشاط الكيميائى لكنه يقاوم فعل العوامل الجوية. ويرجع سبب ذلك إلى تكون طبقة من الأكسيد على سطحه ويكون حجم جزيئات الأكسيد المتكون أكبر من حجم ذرات العنصر نفسه مما يعطى سطحًا غير مساميًا من طبقة الأكسيد تمنع استمرار تفاعل الكروم مع أكسجين الجو. ويستخدم الكروم فى طلاء المعادن ودباغة الجلود.

ومن مركبات الكروم الشائعة أكسيد الكروم (III) Cr_2O_3 الذى يستخدم فى عمل الأصباغ وثانى كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ التى تستخدم كمادة مؤكسدة

٥- **المنجنيز** : لا يستخدم المنجنيز وهو فى حالته النقية لهشاشته الشديدة، لذا يستخدم دائمًا فى صورة سبائك أو مركبات. وتستخدم سبائك الحديد مع المنجنيز فى صناعة خطوط السكك الحديدية، لأنها أصلب من الصلب وتستخدم سبائك الألومنيوم مع المنجنيز فى صناعة عبوات المشروبات الغازية Drinks Cans لمقاومتها للتآكل. ومن مركبات المنجنيز الهامة : ثانى أكسيد المنجنيز MnO_2 وهو عامل مؤكسد قوى ويستخدم فى صناعة العمود الجاف وبرمنجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) كمادة مؤكسدة ومطهرة وكبريتات المنجنيز II $MnSO_4$ كمبيد للفطريات.

٦- **الحديد** : يستخدم فى الخرسانات المسلحة وأبراج الكهرباء والسكاكين ومواسير البنادق والمدافع والأدوات الجراحية، كما يستخدم كعامل حفاز فى صناعة غاز النشادر بطريقة (هابر - بوش) وفى تحويل الغاز المائى (خليط من الهيدروجين وأول أكسيد الكربون) إلى وقود سائل بطريقة (فيشر - تروبش).

٧- **الكوبلت** : يشبه الكوبلت الحديد فى أن كلاهما قابل للتمغنط ويستخدما فى صناعة المغناطيسات وكذلك فى البطاريات الجافة فى السيارات الحديثة.

وللكوبلت اثنا عشر نظيرًا مشعًا أهمها الكوبلت 60 الذى تمتاز أشعة جاما الصادرة منه بقدرة عالية على النفاذ لذا يستخدم فى عمليات حفظ المواد الغذائية وفى التأكد من جودة المنتجات حيث يكشف عن مواقع الشقوق ولحام الوصلات، ويستخدم فى الطب فى الكشف عن الأورام الخبيثة وعلاجها.

٨- **النيكل** : يستخدم النيكل فى صناعة بطاريات النيكل - كادميوم القابلة لإعادة الشحن، تتميز سبائك النيكل مع الصلب بالصلابة ومقاومة الصدأ ومقاومة الأحماض، وتستخدم سبائك النيكل والكروم فى ملفات التسخين والأفران الكهربية، لأنها تقاوم التآكل حتى وهى مسخنة لدرجة الاحمرار وتطلى معادن كثيرة بالنيكل ليحميها من الأكسدة والتآكل ويعطيها شكلاً أفضل. كما يستخدم النيكل المجزأ فى عمليات هدرجة الزيوت.

٩- **النحاس** : يعتبر النحاس - تاريخيًا - أول فلز عرفه الإنسان وتعرف سبيكته مع القصدير باسم البرونز، والنحاس موصل جيد للكهرباء، لذا يستخدم فى صناعة الكابلات الكهربية وسبائك العملات المعدنية. ومن مركبات النحاس الشهيرة كبريتات النحاس II ($CuSO_4$) الذى يستخدم كمبيد حشرى وكمبيد للفطريات فى عمليات تنقية مياه الشرب. ويستخدم محلول فهلنج - وهو من مركبات النحاس - فى الكشف عن سكر الجلوكوز، حيث يتحول من اللون الأزرق إلى اللون البرتقالى.

١٠- **الخارصين** : تتركز معظم استخدامات الخارصين فى جلفنة باقى الفلزات، لحمايتها من الصدأ. ومن مركبات الخارصين الشهيرة، أكسيد الخارصين ZnO الذى يدخل فى صناعة الدهانات والمطاط ومستحضرات التجميل ومركب كبريتيد الخارصين ZnS الذى يستخدم فى صناعة الطلاءات المضيئة وشاشات الأشعة السينية.

التركيب الإلكترونى وحالات التأكسد :

يوضح الجدول الآتى التركيب الإلكترونى لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى وحالات التأكسد المختلفة لها وحالات تأكسدها الشائعة.

العنصر	المجموعة	التركيب الإلكترونى	حالات التأكسد والشائعة منها	بعض المركبات
$_{21}Sc$	IIIB	$[Ar], 4s^2, 3d^1$	3	Sc_2O_3
$_{22}Ti$	IVB	$[Ar], 4s^2, 3d^2$	④ , 3 , 2	TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO
$_{23}V$	VB	$[Ar], 4s^2, 3d^3$	⑤ , 4 , 3 , 2	V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , VO
$_{24}Cr$	VIB	$[Ar], 4s^1, 3d^5$	6 , ③ , 2	CrO_3 , Cr_2O_3 , CrO
$_{25}Mn$	VIIB	$[Ar], 4s^2, 3d^5$	, ④ , 3 , 2 7 , 6	MnO_2 , Mn_2O_3 , MnO $KMnO_4$, K_2MnO_4
$_{26}Fe$	VIII	$[Ar], 4s^2, 3d^6$	③ , 2	Fe_2O_3 , FeO
$_{27}Co$		$[Ar], 4s^2, 3d^7$	4 , 3 , ②	$[CoF_6]^{2-}$, $CoCl_3$, $CoCl_2$
$_{28}Ni$		$[Ar], 4s^2, 3d^8$	4 , 3 , ②	NiO_2 , Ni_2O_3 , NiO
$_{29}Cu$	IB	$[Ar], 4s^1, 3d^{10}$	② , 1	CuO , Cu_2O
$_{30}Zn$	IIB	$[Ar], 4s^2, 3d^{10}$	②	ZnO

(الجدول للإطلاع فقط)

ويلاحظ من الجدول ما يلى :

١- تقع عناصر المجموعة الانتقالية الأولى فى الدورة الرابعة بعد الكالسيوم وتركيبه الإلكترونى $_{20}Ca: [Ar], 4s^2$ ويبدأ بعد ذلك امتلاء الأوربيتالات الخمسة للمستوى الفرعى ($3d$) بإلكترون مفرد وفى كل أوربيتال بالتتابع حتى نصل إلى المنجنيز ($3d^5$) ثم يتوالى بعد ذلك ازدواج إلكترونين فى كل أوربيتال حتى نصل إلى الخارصين ($3d^{10}$) (قاعدة هوند).

٢- يشذ عن التركيب الإلكترونى المتوقع عنصران هما الكروم $_{24}Cr$ ($4s^1,3d^5$) وكذلك عنصر النحاس $_{29}Cu$ ($4s^1,3d^{10}$) حيث نجد فى ذرة الكروم أن المستويين الفرعيين $4s$ ، $3d$ نصف ممتلئين ،فى ذرة النحاس نجد أن المستوى الفرعى $4s$ نصف ممتلئ والمستوى الفرعى $3d$ تام الامتلاء - ويفسر ذلك بأن الذرة تكون أقل طاقة أى أكثر استقرارًا عندما يكون المستوى الفرعى نصف ممتلئ (d^5) أو تام الامتلاء (d^{10}) ويلاحظ أن الامتلاء الكامل أو النصفى للمستوى الفرعى، ليس هو العامل الوحيد لثبات التركيب الإلكترونى للعنصر فى المركب.

تدريب

لماذا يسهل تأكسد أيون الحديد (II) إلى أيون الحديد (III) ،

بينما يصعب تأكسد أيون المنجنيز (II) إلى أيون المنجنيز (III) ؟

الحل:

التركيب الإلكتروني لذرة الحديد هو $_{26}Fe : [Ar], 4s^2, 3d^6$

$Fe^{2+} : [Ar], 3d^6$ [⇅ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑] $\xrightarrow{\text{أكسدة}}$ $Fe^{3+} : [Ar], 3d^5$ [↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑]

أيون الحديد d^6 (II) — أيون الحديد d^5 (III)

أيون الحديد (III) أكثر استقرارًا لأن المستوى الفرعي 3d نصف ممتلئ (d^5) لذا يسير التفاعل في اتجاه تكوين التركيب الأكثر استقرارًا.

التركيب الإلكتروني لذرة المنجنيز هو $_{25}Mn : [Ar], 4s^2 , 3d^5$

$$Mn^{2+} : [Ar], 3d^5 \xrightarrow{\text{أكسدة}} Mn^{3+} : [Ar], 3d^4$$

يلاحظ أن المستوى الفرعي 3d في أيون Mn^{2+} نصف ممتلئ (d^5) لذا فهو أكثر استقرارًا من أيون Mn^{3+} وتصعب عملية الأكسدة.

٣- تعطى جميع عناصر السلسلة الانتقالية الأولى حالة التأكسد (+2) وذلك بفقد إلكترونى المستوى الفرعى 4s (ما عدا السكانديوم) وفى حالات التأكسد الأعلى تفقد إلكترونات من المستوى الفرعى 3d

٤- تزداد حالات التأكسد من عنصر السكانديوم حتى تصل إلى أقصى قيمة لها فى عنصر المنجنيز (+7) الذى يقع فى المجموعة السابعة (B). ثم تبدأ فى التناقص بعد ذلك حتى تصل إلى حالة التأكسد (+2) فى عنصر الخارصين ويقع فى المجموعة الثانية (B) ومن ذلك يتضح أن أعلى عدد تأكسد لأى عنصر لا يتعدى رقم المجموعة التى ينتمى إليها ما عدا عناصر المجموعة IB وهى النحاس والفضة والذهب.

٥- تتميز العناصر الانتقالية بتعدد حالات تأكسدها بينما لا نلاحظ هذه الظاهرة فى الفلزات الممثلة التى غالبًا ما يكون لها حالة تأكسد واحدة - ويفسر ذلك أن الإلكترونات المفقودة من الذرة عند تأكسد العناصر الانتقالية تخرج من المستوى الفرعى 4s ثم المستوى الفرعى القريب منه فى الطاقة 3d بالتتابع لذا نجد طاقات التأين المتتالية لذرة الفلز الانتقالى تزداد بتدرج واضح كما يتبين من جهود تأين الفانديوم مقدرة بالكيلوجول / مول فى حالات التأكسد المتتالية.

V	$\xrightarrow{648}$ kJ/mol	V^+	$\xrightarrow{1364}$ kJ/mol	V^{2+}	$\xrightarrow{2858}$ kJ/mol	V^{3+}	$\xrightarrow{4643}$ kJ/mol	V^{4+}	$\xrightarrow{6523}$ kJ/mol	V^{5+}
$(4s^2 , 3d^3)$		$(4s^1 , 3d^3)$		$(3d^3)$		$(3d^2)$		$(3d^1)$		$(3d^0)$

أما فى الفلزات الممثلة مثل الصوديوم والماغنسيوم والألومنيوم فنجد أن الزيادة فى جهد التأين الثانى فى حالة الصوديوم والثالث فى حالة الماغنسيوم والرابع فى حالة الألومنيوم كبيرة جدًا وذلك لأنه يتسبب فى كسر مستوى طاقة مكتمل لذا فلا يمكن الحصول على Na^{2+} أو Mg^{3+} أو Al^{4+} بالتفاعل الكيميائى العادى.

تطبيق :

$$Al^{0} \xrightarrow{578\ kJ/mol} Al^{1+} \xrightarrow{1811\ kJ/mol} Al^{2+} \xrightarrow{2745\ kJ/mol} Al^{3+} \xrightarrow{11540\ kJ/mol} Al^{4+}$$

$(2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1)$ $(2s^2, 2p^6, 3s^2)$ $(2s^2, 2p^6, 3s^1)$ $(2s^2, 2p^6)$ $(2s^2, 2p^5)$

٦- بعد استعراضنا لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى وتركيبها الإلكترونى وحالات تأكسدها يمكننا الآن أن نصل إلى تعريف للعناصر الانتقالية بوجه عام كما يلى :

العنصر الانتقالى :

هو العنصر الذى تكون فيه الأوربيتالات d أو f مشغولة ولكنها غير ممتلئة سواء فى الحالة الذرية أو فى أى حالة من حالات تأكسده.

تدريب ١

هل تعتبر فلزات العملة Coinage metals وهى النحاس والفضة والذهب عناصر انتقالية علمًا بأن التركيب الإلكترونى لأوربيتالاتها الخارجية هو :

$$_{29}Cu\ (4s^1, 3d^{10}) - {}_{47}Ag\ (5s^1, 4d^{10}) - {}_{79}Au\ (6s^1, 5d^{10})$$

الحل :

يتضح أن المستوى الفرعى (d) للفلزات الثلاثة ممتلئ بالإلكترونات (d^{10}) فى الحالة الذرية ولكن عندما تكون فى حالة تأكسد (+2) أو (+3) نجد أن المستوى الفرعى (d) يكون غير ممتلئ (d^9) أو (d^8) إذن فهى عناصر انتقالية.

تدريب ٢

هل تعتبر فلزات الخارصين والكادميوم والزئبق عناصر انتقالية علمًا بأن التركيب الإلكترونى لأوربيتالاتها الخارجية هو :

$$_{30}Zn\ (4s^2, 3d^{10}) - {}_{48}Cd\ (5s^2, 4d^{10}) - {}_{80}Hg\ (6s^2, 5d^{10})$$

الحل :

يتضح أن المستوى الفرعى (d) للفلزات الثلاثة ممتلئ بالإلكترونات (d^{10}) سواء فى الحالة الذرية أو فى حالة التأكسد (+2) لذا لا تعتبر هذه الفلزات انتقالية لأنها تكون ممتلئة المستوى الفرعى (d) فى الحالة الذرية وفى الحالة المتأينة.

الخواص العامة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى :

يوضح الجدول التالى بعض البيانات الخاصة بعناصر هذه المجموعة والتى يمكن الخروج منها بالخصائص العامة التى تتميز بها هذه العناصر فيما يلى : (الجدول للاطلاع فقط)

العنصر		الكتلة الذرية	نصف قطر الذرة Å	الكثافة g/cm^3	درجة الانصهار °C	درجة الغليان °C
اسكانديوم	Sc	45.0	1.44	3.10	1397	3900
تيتانيوم	Ti	47.9	1.32	4.42	1680	3130
فاناديوم	V	51.0	1.22	6.07	1710	3530
كروم	Cr	52.0	1.17	7.19	1890	2480
منجنيز	Mn	54.9	1.17	7.21	1247	2087
حديد	Fe	55.9	1.16	7.87	1528	2800
كوبلت	Co	58.9	1.16	8.70	1490	3520
نيكل	Ni	58.7	1.15	8.90	1492	2800
نحاس	Cu	63.5	1.17	8.92	1083	2582

١- **الكتلة الذرية** : تزداد الكتلة الذرية بالتدريج بزيادة العدد الذرى ويشذ عن ذلك النيكل ويرجع ذلك لوجود خمسة نظائر مستقرة للنيكل المتوسط الحسابى لها 58.7u

٢- **نصف قطر الذرة** : يلاحظ أن أنصاف الأقطار الذرية لا تتغير كثيرًا عند انتقالنا عبر السلسلة الانتقالية الأولى كما يلاحظ الثبات النسبى لنصف القطر من الكروم إلى النحاس. ويرجع ذلك إلى عاملين متعاكسين :

(أ) العامل الأول ويعمل على نقص نصف قطر الذرة بزيادة العدد الذرى حيث تزداد شحنة النواة الفعالة لهذه العناصر وكذلك يزداد عدد إلكترونات الذرة من الاسكانديوم إلى النحاس فيزداد جذب النواة للإلكترونات ويعمل على نقص فى نصف قطر الذرة.

(ب) العامل الثانى ويعمل على زيادة نصف قطر الذرة وهو تزايد عدد إلكترونات المستوى الفرعى 3d فتزداد قوى التنافر بينها. ونتيجة لتأثير هذين العاملين المتعاكسين نلاحظ الثبات النسبى فى أنصاف أقطار هذه العناصر. وهذا يفسر سبب استخدام هذه العناصر فى إنتاج السبائك.

٣- **الخاصية الفلزية** : تظهر الخاصية الفلزية بوضوح بين عناصر هذه السلسلة ويتضح ذلك فيما يلى :

(أ) جميعها فلزات صلبة تمتاز باللمعان والبريق وجودة التوصيل للحرارة والكهرباء.

(ب) لها درجات انصهار وغليان مرتفعة ويعزى ذلك إلى الترابط القوى بين الذرات والذى يتضمن اشتراك إلكترونات 4s ، 3d فى هذا الترابط.

(جـ) معظمها فلزات ذات كثافة عالية وتزداد الكثافة عبر السلسلة بزيادة العدد الذرى لأن الحجم الذرى لهذه العناصر ثابت تقريبًا وعلى ذلك فالعامل الذى يؤثر فى الزيادة التدريجية فى الكثافة هو زيادة الكتلة الذرية.

(د) هناك تباين فى نشاط فلزات العناصر الإنتقالية الكيميائى - فالنحاس فلز محدود النشاط - - وبعضها متوسط النشاط كالحديد الذى يصدأ عند تعرضه للهواء وبعضها شديد النشاط مثل السكانديوم الذى يحل محل هيدروجين الماء بنشاط شديد.

٤- الخواص المغناطيسية : كان لدراسة الخواص المغناطيسية الفضل الكبير فى فهمنا لكيمياء العناصر الانتقالية. وهناك أنواع مختلفة من الخواص المغناطيسية نستعرض منها نوعان :

(أ) الخاصية البارامغناطيسية : وتظهر هذه الخاصية فى الأيونات أو الذرات أو الجزيئات التى يكون فيها أوربيتالات تشغلها إلكترونات مفردة (↑) وكما نعرف ينشأ عن غزل الإلكترون المفرد حول محوره مجال مغناطيسى يتجاذب مع المجال المغناطيسى الخارجى.

وتعرف المادة البارامغناطيسية : بأنها المادة التى تنجذب نحو المجال المغناطيسى نتيجة لوجود إلكترونات مفردة - وتتناسب قوى الجذب المغناطيسى فى المواد البارامغناطيسية مع عدد الإلكترونات المفردة ومعظم مركبات العناصر الانتقالية مواد بارامغناطيسية.

(ب) الخاصية الديامغناطيسية Diamagnetism : وتنشأ هذه الخاصية فى المواد التى تكون الإلكترونات فى جميع أوربيتالاتها(d) فى حالة ازدواج (⇅) فيكون عزمها المغناطيسى يساوى صفرًا لأن كل إلكترونين مزدوجين يعملان فى اتجاهين متضادين.

المادة الديامغناطيسية : هى المادة التى تتنافر مع المجال المغناطيسى نتيجة لوجود جميع إلكتروناتها فى حالة ازدواج.

تدريب

أى المواد الآتية ديامغناطيسى وأيها بارامغناطيسى : ذرة الخارصين $Zn\ (d^{10})$ ، أيون النحاس $(II)\ (d^9)$ ، كلوريد الحديد $(II)\ (d^6)$

الحل :

الذرة أو الأيون	التوزيع الإلكترونى لأوربيتالات d	عدد الإلكترونات المفردة	الخاصية المغناطيسية
Zn	d^{10} ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅	zero	ديامغناطيسى
Cu^{2+}	d^9 ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ↑	1	بارامغناطيسى
Fe^{2+}	d^6 ⇅ ↑ ↑ ↑ ↑	4	بارامغناطيسى

ويمكن عن طريق قياس وتقدير العزوم المغناطيسية للمادة تحديد عدد الإلكترونات المفردة ومن ثم تحديد التركيب الإلكترونى لأيون الفلز.

تدريب

رتب كاتيونات المركبات الآتية تصاعدياً، حسب عزمها المغناطيسي :

$$FeCl_3 , Cu_2Cl_2 , Cr_2O_3 , TiO_2$$

٥- النشاط الحفزي Catalytic activity : تعتبر الفلزات الانتقالية عوامل حفز مثالية، فالنيكل المجزأ يستخدم في عمليات هدرجة الزيوت والحديد المجزأ في تحضير غاز النشادر بطريقة هابر - بوش.

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow[Fe]{500°C / 600\ atm} 2NH_{3(g)}$$

كما يستخدم خامس أكسيد الفانديوم V_2O_5 كعامل حفاز في تحضير حمض الكبريتيك بطريقة التلامس.

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow[450°C]{V_2O_5} 2SO_{3(s)}$$

$$SO_{3(s)} + H_2O_{(\ell)} \longrightarrow H_2SO_{4(aq)}$$

وترجع أهمية فلزات السلسلة الانتقالية الأولى كعوامل حفز إلى استخدام إلكترونات 3d ، 4s في تكوين روابط بين الجزيئات المتفاعلة وذرات سطح الفلز مما يؤدي إلى تركيز هذه المتفاعلات على سطح الحافز وإلى أضعاف الرابطة في الجزيئات المتفاعلة مما يقلل طاقة التنشيط ويساعد في سرعة التفاعل.



أثر MnO_2 كعامل حفز في تفاعل انحلال H_2O_2

(شكل ١ - ٣)

٦- الأيونات الملونة Coloured ions : معظم مركبات العناصر الانتقالية ومحاليلها المائية ملونة ويوضح الجدول التالي ألوان بعض الأيونات المتهدرتة لفلزات السلسلة الانتقالية الأولى :

عدد إلكترونات (3d) في الأيون	اللون	عدد إلكترونات (3d) في الأيون	الجدول للاطلاع فقط
$(3d^0)\ Sc^{3+}_{(aq)}$	عديم اللون	$(3d^5)\ Fe^{3+}_{(aq)}$	أصفر
$(3d^1)\ Ti^{3+}_{(aq)}$	بنفسجي محمر	$(3d^6)\ Fe^{2+}_{(aq)}$	أخضر
$(3d^2)\ V^{3+}_{(aq)}$	أزرق	$(3d^7)\ Co^{2+}_{(aq)}$	أحمر
$(3d^3)\ Cr^{3+}_{(aq)}$	أخضر	$(3d^8)\ Ni^{2+}_{(aq)}$	أخضر
$(3d^4)\ Mn^{3+}_{(aq)}$	بنفسجي	$(3d^9)\ Cu^{2+}_{(aq)}$	أزرق
$(3d^5)\ Mn^{2+}_{(aq)}$	أحمر (وردي)	$(3d^{10})\ Zn^{2+}_{(aq)}, Cu^{+}_{(aq)}$	عديم اللون

تفسير اللون فى المواد :

من المعروف أن لون المادة ينتج من امتصاص بعض فوتونات منطقة الضوء المرئى والذى تراه العين هو محصلة مخلوط الألوان المتبقية (المنعكسة) فإذا امتصت المادة جميع ألوان الضوء المرئى (الأبيض) تظهر للعين سوداء وإذا لم تمتص أيًا منها ظهرت بيضاء - وعندما تمتص المادة لونًا معينًا يظهر لونها باللون المتمم لـه Complementary colour ويبين الجدول اللون الذى تمتصه المادة واللون المتمم له (المنعكس) وهو الذى تراه به العين.

فمثلا مركبات الكروم (III) تمتص اللون الأحمر لذا يظهر لونها باللون الأخضر.

ويوضح كل من الجدول والشكل التاليين أزواج الألوان المتتامة ،

اللون الذى تمتصه المادة	اللون المتمم الذى تراه العين
بنفسجى V	أصفر Y
أزرق B	برتقال O
أخضر G	أحمر R
أصفر Y	بنفسجى V
أحمر R	أخضر G

(شكل ١ - ٤) الألوان المتتامة

العلاقة بين ألوان أيونات العناصر الانتقالية وتركيبها الإلكترونى :

بمراجعة الجدول الذى يبين ألوان أيونات العناصر الانتقالية المتهدرتة نجد أن أيونات Sc^{3+} (d^0) ، Cu^{1+} (d^{10}) ، Zn^{2+} (d^{10}) غير ملونة - كذلك نجد أيونات العناصر غير الانتقالية - فهى تتميز إما باحتوائها على أوربيتالات d فارغة (d^0) أو ممتلئة تمامًا (d^{10}). من ذلك نستنتج أن اللون فى أيونات العناصر الانتقالية يعزى إلى الامتلاء الجزئى (1 : 9 e) لأوربيتالات المستوى الفرعى (d) أى لوجود إلكترونات منفردة فى أوربيتالات (d).

الحديد Iron

$^{56}_{26}Fe$ $[Ar], 4s^2, 3d^6$

يعتبر الحديد عصب الصناعات الثقيلة . ويأتى ترتيب الحديد الرابع بين العناصر المعروفة فى القشرة الأرضية بعد عناصر الأكسجين والسيليكون والألومنيوم حيث يكون 6.3% من وزن القشرة الأرضية وتزداد كميته تدريجيًا كلما اقتربنا من باطن الأرض. ولا يوجد الحديد بشكل حر إلا فى النيازك (90 %). ويوجد الحديد فى القشرة الأرضية على هيئة خامات طبيعية تحتوى على مختلف أكاسيد الحديد مختلطة بشوائب وتتحدد صلاحية خام الحديد للاستخلاص بنسبة الحديد فيه وبتركيب الشوائب المصاحبة له وبوجود العناصر الضارة المختلطة معه مثل الكبريت والفوسفور والزرنيخ وغيرها . ويوضح الجدول الآتى أهم خامات الحديد التى تستخدم فى تصنيعه.

الخام	الاسم الكيميائى	الصيغة الكيميائية	الخواص	نسبة الحديد فى الخام	أماكن وجوده فى مصر
الهيماتيت	أكسيد الحديد (III)	Fe_2O_3	– لونه أحمر داكن – سهل الاختزال	50 - 60 %	الجزء الغربى لمدينة أسوان – الواحات البحرية
الليمونيت	أكسيد الحديد (III) المتهدرت	$2Fe_2O_3 . 3H_2O$	– أصفر اللون – سهل الاختزال	20 - 60 %	الواحات البحرية
المجنتيت	أكسيد الحديد المغناطيسى	Fe_3O_4	– أسود اللون – له خواص مغناطيسية	45 - 70 %	الصحراء الشرقية
السيدريت	كربونات الحديد (II)	$FeCO_3$	– لونه رمادى مصفر – سهل الاختزال	30 - 42 %	–

استخلاص الحديد من خاماته :

أولًا : تجهيز خامات الحديد :

تتم عمليات التجهيز عادة لتحقيق ما يلى :

١ – تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للخامات وتتضمن :

أ - عمليات التكسير : بهدف الحصول على الحجم المناسب لعمليات الاختزال.

ب - عمليات التلبيد : تنتج عن عمليات التكسير والطحن وعن عمليات تنظيف غازات الأفران العالية كميات هائلة من الخام الناعم الذى لا يمكن استخدامه فى الأفران العالية مباشرة. لذا تخضع هذه الأحجام الدقيقة للمعالجة بغرض ربط وتجميع الحبيبات فى أحجام أكبر تكون متماثلة ومتجانسة وتسمى هذه العملية بالتلبيد.

جـ - عمليات التركيز : وهى العمليات التى تجرى بهدف زيادة نسبة الحديد وذلك بفصل الشوائب والمواد غير المرغوب فيها عن الخامات والتى تكون متحدة معها كيميائيًا أو مختلطة بها وتتم عمليات التركيز باستخدام خاصية التوتر السطحى أو الفصل المغناطيسى أو الكهربى.

٢ - تحسين الخواص الكيميائية :

التحميص:

وتتم هذه العملية بتسخين الخام بشدة فى الهواء وذلك بغرض :

(أ) تجفيف الخام و التخلص من الرطوبة و رفع نسبة الحديد فى الخام.

$$2FeCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} 2FeO_{(s)} + 2CO_{2(g)}$$

حديد 48.5%

$$2FeO_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_{3(s)}$$

حديد 69.6%

$$2Fe_2O_3.3H_2O_{(s)} \xrightarrow{\Delta} 2Fe_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(v)}$$

حديد 40% ← → حديد 69.6%

(ب) أكسدة بعض الشوائب مثل الكبريت و الفوسفور:

$$S_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} SO_{2(g)}$$

$$4P_{(s)} + 5O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2P_2O_{5(g)}$$

ثانيا : اختزال خامات الحديد :

يتم فى هذه المرحلة اختزال أكاسيد الحديد إلى حديد، بإحدى طريقتين تبعاً للعامل المختزل المستخدم.

(أ) الاختزال بغاز أول أكسيد الكربون الناتج من فحم الكوك، وتتم هذه العملية فى الفرن العالى

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} CO_{2(g)}$$

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} \xrightarrow{\Delta} 2CO_{(g)}$$

$$3CO_{(g)} + Fe_2O_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} 2Fe_{(s)} + 3CO_{2(g)}$$

(ب) الاختزال بخليط غازى أول أكسيد الكربون والهيدروجين (الغاز المائى) الناتجين من الغاز الطبيعى (نسبة غاز الميثان CH_4 فيه 93%) وتتم هذه العملية فى فرن مدركس.

$$2CH_{4(g)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(v)} \xrightarrow{\Delta} 3CO_{(g)} + 5H_{2(g)}$$

$$2Fe_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 4Fe_{(s)} + 3CO_{2(g)} + 3H_2O_{(v)}$$

ثالثا: انتاج الحديد :

بعد عملية اختزال خامات الحديد فى الفرن العالى أو فرن مدركس تأتى المرحلة الثالثة وهى انتاج الأنواع المختلفة من الحديد مثل الحديد الزهر أو الصلب .

الصلب Steel

تعتمد صناعة الصلب على عمليتين أساسيتين هما :

١- التخلص من الشوائب الموجودة فى الحديد الناتج من أفران الاختزال.

٢- إضافة بعض العناصر الى الحديد لتكسب الصلب الناتج الخواص المطلوبة للأغراض الصناعية .

* وتتم صناعة الصلب باستخدام واحد من ثلاثة أنواع معروفة من الأفران هى:

١- المحولات الأكسجينية .

٢- الفرن المفتوح .

٣- الفرن الكهربائى .

السبائك

السبيكة هى مايتكون عادة من فلزين أو أكثر مثل الحديد والكروم، الحديد والمنجنيز، الحديد والفاناديوم ، الحديد والنيكل، ويمكن أن تتكون من فلز وعناصر لافلزية مثل الكربون.

تحضير السبائك :

١- تحضر السبائك عادة بصهر الفلزات مع بعضها وترك المنصهر ليبرد تدريجياً .

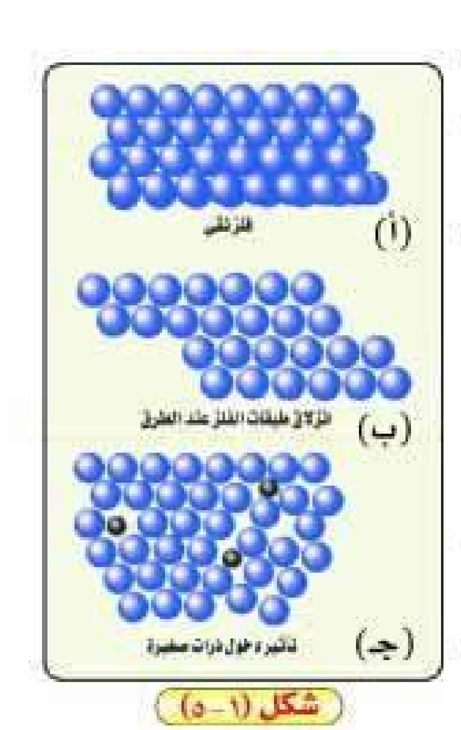
٢- الترسيب الكهربى :

يمكن الحصول على السبائك بالترسيب الكهربى لفلزين أو أكثر فى نفس الوقت ، مثل تغطية المقابض الحديدية بالنحاس الأصفر (نحاس + خارصين) وذلك بترسيبه كهربياً من محلول يحتوى أيونات النحاس والخارصين على هذه المقابض .

أنواع السبائك :

١- السبائك البينية :

يتكون أى فلز نقى - كالحديد - من شبكة بلورية من ذرات الفلز مرصوصة رصا محكما بينها مسافات بينية شكل (١-٥أ) وعند الطرق يمكن أن تتحرك طبقة من ذرات الفلز فوق طبقة أخرى شكل (١-٥ب) ولكن إذا أدخل فلز آخر حجم ذراته أقل من حجم ذرات الفلز النقى فى المسافات البينية للشبكة البللورية للفلز الأصلى، فإن ذلك يعوق إنزلاق الطبقات (شكل ١-٥جـ) وهو مايزيد من صلابة الفلز بالإضافة إلى تأثر بعض خواصه الفيزيائية الأخرى مثل : قابلية الطرق والسحب ودرجات الإنصهار والتوصيل الكهربى والخواص المغناطيسية.



شكل (١-٥)

ويعرف مثل هذا النوع من السبائك باسم السبائك البينية ومن أمثلتها سبيكة الحديد والكربون (الحديد الصلب)

٢- السبائك الاستبدالية :

فى هذا النوع من السبائك تستبدل بعض ذرات الفلز الأصلى بذرات فلز أخر له نفس القطر والشكل البلورى والخواص الكيميائية مثل سبيكة (الحديد والكروم) فى الصلب الذى لايصدأ وسبيكة (الذهب والنحاس)، وسبيكة (الحديد والنيكل).

٣- سبائك المركبات البينفلزية :

فى هذا النوع من السبائك تتحد العناصر المكونة للسبيكة اتحادا كيميائيا فتتكون مركبات كيميائية، لاتخضع صيغتها الكيميائية لقوانين التكافؤ وهي مركبات صلبة تتكون من فلزات لا تقع فى مجموعة واحدة من الجدول الدورى، ومن أمثلتها سبيكة (الألومنيوم - النيكل) Ni_3Al والمعروفة بإسم الديور ألومين وسبيكة (الرصاص - الذهب) Au_2Pb

خواص الحديد

ليس للحديد النقى أى أهمية صناعية فهو لين نسبيا ليس شديد الصلابة، يسهل تشكيله، قابل للسحب والطرق، له خواص مغناطيسية ينصهر عند $1538°C$ وكثافته $7.87 g/cm^3$. وتعتمد الخواص الفيزيائية للحديد على نقائه وطبيعة الشوائب به، ويمكن إنتاج عدد هائل من أنواع الصلب وسبائك الحديد لها صفات عديدة تجعهل صالحة لاستخدامات كثيرة.

الخواص الكيميائية :

- بخلاف العناصر التى قبله فى السلسلة الانتقالية الأولى لا يعطى الحديد حالة تأكسد تدل على خروج جميع الكترونات المستويين الفرعيين (4s,3d) وهى ثمان الكترونات .
- جميع حالات التأكسد الأعلى من (+3) ليست ذا أهمية .
- له حالة تأكسد (+2) تقابل خروج الكترونى المستوى الفرعى (4s) وحالة تأكسد (+3) تقابل ($3d^5$) نصف ممتلىء (حالة ثبات) .

١- تأثير الهواء :

يتفاعل الحديد الساخن لدرجة الاحمرار مع الهواء أو الأكسجين ليعطى أكسيد حديد مغناطيسى

$$3Fe_{(s)} + 2O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} Fe_3O_{4(s)}$$

٢- فعل بخار الماء :

يتفاعل الحديد الساخن لدرجة الاحمرار (500°C) مع بخار الماء ليعطى أكسيد حديد مغناطيسى وهيدروجين .

$$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(v)} \xrightarrow{500°C} Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)}$$

٣- مع اللافلزات :

يتفاعل مع الكلور ويعطى كلوريد حديد (III) ويتحد مع الكبريت مكونا كبريتيد حديد (II)

$$2Fe_{(s)} + 3Cl_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2FeCl_{3(s)}$$

$$Fe_{(s)} + S_{(s)} \xrightarrow{\Delta} FeS_{(s)}$$

٤- مع الاحماض :

يذوب الحديد فى الأحماض المعدنية المخففة ليعطى أملاح حديد (II) ولا يتكون أملاح الحديد (III) لأن الهيدروجين الناتج يختزلها .

$$Fe_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \xrightarrow{dil.} FeSO_{4(aq)} + H_{2(g)}$$

$$Fe_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \xrightarrow{dil.} FeCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$$

- يتفاعل مع حمض الكبريتيك المركز الساخن ليعطى كبريتات حديد (II) وكبريتات حديد(III) وثانى أكسيد الكبريت وماء .

$$3Fe_{(s)} + 8H_2SO_{4(\ell)} \xrightarrow[\Delta]{Conc} FeSO_{4(aq)} + Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 4SO_{2(g)} + 8H_2O_{(v)}$$

- يسبب حمض النيتريك المركز خمولا ظاهريا للحديد لتكون طبقة رقيقة من الأكسيد على سطح الفلز تحميه من استمرار التفاعل، ويمكن إزالة هذه الطبقة بالحك أو بإستخدام حمض الهيدروكلوريك المخفف.

أكاسيد الحديد

١- أكسيد الحديد (II) FeO:

تحضيره :

١- بتسخين أوكسالات الحديد (II) بمعزل عن الهواء .

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} Fe_{(s)} \xrightarrow[\text{بمعزل عن الهواء}]{\Delta} FeO_{(s)} + CO_{(g)} + CO_{2(g)}$$

٢- باختزال الأكاسيد الأعلى بالهيدروجين أو أول أكسيد الكربون .

$$Fe_2O_{3(s)} + H_{2(g)} \xrightarrow{400-700^\circ C} 2FeO_{(s)} + H_2O_{(v)}$$

$$Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} \xrightarrow{400-700^\circ C} 3FeO_{(s)} + H_2O_{(v)}$$

• خواصه :

١- مسحوق أسود لا يذوب فى الماء .

٢- يتأكسد بسهولة فى الهواء الساخن .

$$4FeO_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2Fe_2O_{3(s)}$$

٣- يتفاعل مع الأحماض المعدنية المخففة منتجاً أملاح الحديد (II) والماء .

$$FeO_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \xrightarrow{dil.} FeSO_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$$

٢- أكسيد الحديد (III) Fe_2O_3:

• تحضيره :

١- عند إضافة محلول قلوى إلى محاليل أملاح الحديد (III) يترسب هيدروكسيد الحديد (III) (بنى محمر) .

وعند تسخين الهيدروكسيد عند درجة أعلى من 200°C يتحول إلى أكسيد حديد (III)

$$FeCl_{3(aq)} + 3NH_4OH_{(aq)} \longrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3NH_4Cl_{(aq)}$$

$$2Fe(OH)_{3(s)} \xrightarrow[200^\circ C]{\text{أعلى من}} Fe_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(v)}$$

٢- عند تسخين كبريتات الحديد (II) ينتج أكسيد الحديد (III) .

$$2FeSO_{4(s)} \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_{3(s)} + SO_{2(g)} + SO_{3(g)}$$

• وجوده :

يوجد فى الطبيعة فى خام الهيماتيت .

• خواصه :

١- لا يذوب فى الماء .

٢- يستخدم كلون أحمر فى الدهانات .

٣- يتفاعل مع الأحماض المعدنية المركزة الساخنة معطيا أملاح الحديد (III) والماء .

مثال :-

$$Fe_2O_{3(s)} + 3H_2SO_{4(aq)} \xrightarrow[Conc]{\Delta} Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 3H_2O_{(\ell)}$$

٢- الأكسيد الأسود (أكسيد الحديد المغناطيسى) Fe_3O_4:

• وجوده :-

يوجد فى الطبيعة ويعرف بالمجنيتيت، وهو أكسيد مختلط من أكسيدي حديد (II) وحديد (III).

• تحضيره :-

١- من الحديد المسخن لدرجة الأحمرار بفعل الهواء أو بخار الماء .

٢- بإختزال أكسيد الحديد (III).

$$3Fe_2O_{3(s)} + CO_{(g)} \xrightarrow{230-300°C} 2Fe_3O_{4(s)} + CO_{2(g)}$$

• خواصه :-

١- مغناطيس قوى .

٢-يتفاعل مع الأحماض المركزة الساخنة معطيًا أملاح حديد (II) وحديد (III) مما يدل على أنه أكسيد مركب .

$$Fe_3O_{4(s)} + 4H_2SO_{4(\ell)} \xrightarrow[\Delta]{Conc.} FeSO_{4(aq)} + Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 4H_2O_{(\ell)}$$

٣- يتأكسد إلى أكسيد الحديد(III) عند تسخينه فى الهواء .

$$2Fe_3O_{4(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 3Fe_2O_{3(s)}$$

التقويم

السؤال الأول :

اختر الاجابة الصحيحة من بين الاجابات التالية :

١- عند تفاعل الحديد مع الكبريت يعطى ....

أ- $Fe_2(SO_4)_3$ ب- $FeSO_4$

جـ- Fe_2S_3 د- FeS

٢- يذوب الحديد فى الأحماض المخففة وينتج ....

أ- أملاح حديد (II) ب- اكسيد حديد (II)

جـ- أملاح حديد (III) د- اكسيد حديد (III)

٣- أكسيد الحديد الأسود أكسيد مختلط لذلك عند تفاعله مع الأحماض المركزة الساخنة يعطى ....

أ- أملاح حديد (II) ب- أملاح حديد (III)

جـ- (أ ، ب) معا د- أكسيد حديد (III)

٤- عند اختزال أكسيد الحديد المغناطيسى عند درجة من 400- 700°C ينتج ....

أ- Fe ب- FeO

جـ- Fe_2O_3 د- $FeSO_4$

٥- يتفاعل FeO مع الأحماض المخففة منتجا ....

أ- ملح الحديد (II) فقط ب- ملح الحديد (III) فقط

جـ- ملح الحديد (II) وماء د- ملح الحديد (III) وماء

٦- عند تسخين كبريتات حديد (II) ينتج أكسيد حديد(III)، ثانى أكسيد الكبريت و..................

أ- الهيدروجين ب- الماء

جـ- ثالث أكسيد الكبريت د- كبريتيد الهيدروجين

٧- نوع من السبائك تتحد فيه العناصر المكونة للسبيكة اتحادا كيميائيا هى ....

أ - السبائك البينية ب- السبائك الاستبدالية

جـ- سبائك المركبات البينفلزية د- (أ ، ب) معا

٨- سبيكة الحديد و الكروم من السبائك..........

أ- البينية ب- الاستبدالية

جـ- المركبات البينفلزية د- (أ ، جـ)معا

السؤال الثانى:

اختر من العمود (ب) التركيب الالكترونى لعناصر العمود (أ) ثم ما يناسبه من الاستخدامات من العمود(جـ):

(أ) العنصر	(ب) التركيب الألكترونى	(جـ) الاستخدامات
١- تيتانيوم $(_{22}Ti)$	أ- $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^{1}$	I- يستخدم أحد مركباته كمادة مؤكسدة ومطهرة
٢- كروم $(_{24}Cr)$	ب- $[Ar]\ 3d^{7}\ 4s^{2}$	II- يستخدم فى هدرجة الزيوت
٣- منجنيز $(_{25}Mn)$	جـ- $[Ar]\ 3d^{2}\ 4s^{2}$	III- يستخدم نظيره المشع (60)فى عمليات حفظ الأغذية
٤- كوبلت $(_{27}Co)$	د- $[Ar]\ 3d^{8}\ 4s^{2}$	IV - يستخدم فى دباغة الجلود
٥- نيكل $(_{28}Ni)$	هـ- $[Ar]\ 3d^{5}\ 4s^{1}$	V- تستخدم سبائكه مع الألومنيوم فى صناعة المركبات الفضائية
٦- نحاس $(_{29}Cu)$	و- $[Ar]\ 3d^{5}\ 4s^{2}$	VI- يدخل فى تركيب محلول فهلنج
		VII- يستخدم فى صناعة زنبركات السيارات

السؤال الثالث :

ماذا يحدث عند :

١- تسخين هيدروكسيد حديد (III) إلى أعلى من 200°C .

٢- تسخين كبريتات حديد (II) تسخيناً شديداً.

٣- تفاعل الهيماتيت مع حمض الكبريتيك المركز الساخن .

٤- تسخين أكسيد الحديد المغناطيسى بشدة فى الهواء .

٥- تسخين أوكسالات حديد (II) بمعزل عن الهواء .

٦- اختزال أكسيد حديد(III) بالهيدروجين .

السؤال الرابع :

أ- صنف ما يلى إلى مواد ديامغناطيسية ومواد بارا مغناطيسية :

$CoCl_2$ - $Fe_2(SO_4)_3$ - $ZnSO_4$ - $Cu(NO_3)_2$ - $FeCl_2$

ب- صنف ما يلى إلى مواد ملونة ومواد غير ملونة:

١ - أيون حديد (II)　　٢- أيون حديد (III)

٣ - أيون تيتانيوم (III)　٤- أيون سكانديوم (III)

٥ - أيون نحاس (II)　　٦- أيون خارصين (II)

السؤال الخامس :

- وضح الدور الذى يقوم به كل من :

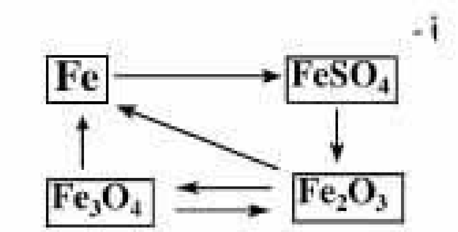
١- فحم الكوك فى الفرن العالى .

٢- الغاز الطبيعى فى فرن مدركس .

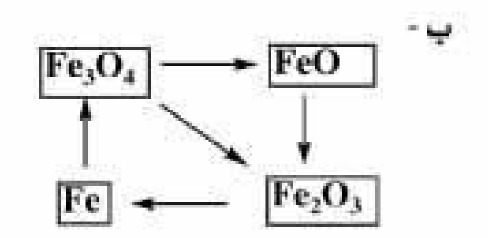
السؤال السادس :

اكتب المعادلات التى تعبر عن المخططات التالية :

أ -



ب -



السؤال السابع :

علل لما يأتى :

١- يشذ عن التركيب الالكترونى المتوقع لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى كل من الكروم و النحاس .

٢- رغم النشاط الكيميائى العالى للكروم إلا أنه يقاوم فعل العوامل الجوية .

٣- تعتبر فلزات العملة (النحاس - الفضة - الذهب) عناصر إنتقالية .

٤- النقص فى الحجم الذرى خلال السلسلة الإنتقالية الأولى لايكون كبيراً.

٥- ارتفاع درجات الإنصهار ودرجات الغليان لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى .

٦- كثير من الفلزات الانتقالية ومركباتها تتجاذب مع المجال المغناطيسى الخارجى .

٧- عند تفاعل الحديد مع الأحماض المعدنية المخففة تنتج أملاح الحديد (II) وليس أملاح الحديد (III).

٨- لايكون الإسكانديوم مركبات يكون عدد تأكسده فيها 4 +

٩- أيونات Sc^{3+} ، Zn^{2+} غير ملونة.

١٠- كلوريد الحديد (III) مادة بارامغناطيسية.

١١- يسبب حمض النيتريك المركز خمولاً للحديد.

١٢- لمعظم العناصر الإنتقالية نشاط حفزى.


الباب الثانى
التحليل الكيميائى

الأهـــداف

في نهاية دراسة الطالب لباب التحليل الكيميائى ينبغى أن يكون قادرًا على أن :

- يتذكر المفاهيم والقوانين السابق دراستها والمرتبطة بموضوعات باقى الأبواب.
- يشرح مفهوم التحليل الكيميائى وأنواعه.
- يتعرف أنواع التحليل الكمى الوصفى.
- يكتسب مهارة الكشف عن بعض الشقوق الحامضية.
- يكتسب مهارة الكشف عن بعض الشقوق القاعدية.
- يتعرف أنواع التحليل الكمى الحجمى.
- يتعرف أنواع التحليل الكمى الكتلى.
- يجرى تجربة تعادل حمض قوى وقلوى قوى باستخدام دليل مناسب.
- يقارن بين الأدلة الكيميائية واستخداماتها.
- يكتسب مهارة الدقة فى استخدام الأدوات المعملية.
- يقدر أهمية «دراسة التحليل الكيميائى» للفرد والمجتمع.
- يكون اتجاهًا إيجابيًا نحو تكامل الرياضيات والعلوم معًا.

تراكم معرفى

مراجعة المفاهيم والقوانين التى سبق دراستها فى الصفين الأول والثانى الثانوى، ولها علاقة بباقى أبواب الكتاب.

* المول هو كمية المادة التى تحتوى على عدد أفوجادرو من الجسيمات (جزيئات أو ذرات أو أيونات أو وحدات صيغة أو إلكترونات).

$$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$$

«يلزم 3 مول من الإلكترونات لاختزال 1 مول من أيونات Al^{3+} لتكوين 1 مول من ذرات Al»

* الكتلة المولية (g) – مجموع الكتل الذرية للعناصر الداخلة فى تركيب الجزىء أو وحدة الصيغة، مقدرة بوحدة الجرام.

* عدد المولات (mol) = $\dfrac{\text{كتلة المادة (g)}}{\text{الكتلة المولية (g/mol)}}$

* عدد الجزيئات (أو الذرات أو الأيونات) = عدد مولات الجزيئات (أو الذرات أو الأيونات) × عدد أفوجادرو 6.02×10^{23}

* حجم الغاز (L) = عدد مولات الغاز (mol) × 22.4 (L/mol) (at STP)

* كثافة الغاز (g/L) = $\dfrac{\text{الكتلة المولية (g/mol)}}{22.4\ \text{(L/mol)}}$ (at STP)

* التركيز المولارى (M) = $\dfrac{\text{عدد المولات (mol)}}{\text{حجم المحلول (L)}}$

* النسبة المئوية الكتلية لعنصر فى مركب (g/g%) = $\dfrac{\text{كتلة العنصر فى مول من المركب}}{\text{الكتلة المولية للمركب}} \times 100$

* النسبة المئوية الكتلية لمركب فى عينة غير نقية = $\dfrac{\text{كتلة المركب فى العينة}}{\text{كتلة العينة غير النقية}} \times 100$

التحليل الكيميائى Chemical Analysis

يعتبر التحليل الكيميائى أحد فروع علم الكيمياء الهامة الذى ساهم بدور كبير فى تقدم هذا العلم، كما لعب دورًا كبيرًا فى تطور المجالات العلمية المختلفة مثل الطب، والزراعة والصناعات الغذائية والبيئية ... وغيرها.

ففى مجال الطب : يعتمد تشخيص الأمراض على التحليل الكيميائى فتقدير نسب السكر والزلال والبولينا والكوليسترول وغيرها تسهل مهمة الطبيب فى التشخيص والعلاج، وكذلك تقدير كمية المكونات الفعالة فى الدواء.

وفى مجال الزراعة : يعتمد تحسين خواص التربة وبالتالى المحاصيل على التحاليل الكيميائية التى تجرى على التربة لمعرفة خواصها، من حيث الحموضة والقاعدية، ونوع ونسب العناصر الموجودة بها، وبالتالى يمكن معالجتها بإضافة الأسمدة المناسبة.

وفى مجال الصناعة : لا توجد صناعة إلا وكان التحليل الكيميائى للخامات والمنتجات مستخدمًا فيها لتحديد مدى مطابقتها للمواصفات القياسية.

وفى مجال خدمة البيئة : معرفة وقياس محتوى المياه والأغذية من الملوثات البيئية الضارة وكذلك نسب غازات أول أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكبريت وأكاسيد النيتروجين فى الجو.

وهناك من الأمثلة العديدة التى لا يتسع المجال لحصرها التى تقوم أساسًا على التحليل الكيميائى الذى يدرس التركيب الكيميائى للمواد

أنواع التحليل الكيميائى :

لو أن لديك عينة من مادة ما يراد تحليلها كيميائيًا فيجب التعرف على نوع العناصر المكونة لها ونسبة كل عنصر وكيف تترابط هذه العناصر مع بعضها إلى أن تصل إلى الصيغة الجزيئية للمادة، أو لمجموعة المركبات المكونة للمادة إن كانت مخلوطًا. ويتم التحليل الكيميائى للمادة بنوعين من التحليل :

١ - التحليل الوصفى (الكيفى) : Qualitative Analysis

يهدف إلى التعرف على مكونات المادة سواء كانت نقية (ملحًا بسيطًا) أو مخلوطًا من عدة مواد.

٢ - التحليل الكمى : Quantitative Analysis

يهدف إلى تقدير نسبة كل مكون من المكونات الأساسية للمادة.

ولابد من إجراء عمليات التحليل الكيفى أولًا للتعرف على مكونات المادة حتى يمكن اختيار أنسب الطرق لتحليلها كميًا.

أولا التحليل الكيميائى الوصفى (الكيفى أو النوعى) Qualitative Chemical Analysis

ذكرنا أن التحليل الوصفى يهدف إلى التعرف على مكونات المادة سواء كانت مادة نقية أو مخلوطا من عدة مواد. فإذا كانت مادة نقية فإنه يمكن التعرف عليها من ثوابتها الفيزيائية مثل درجة الانصهار ودرجة الغليان والكتلة المولية .. إلخ.

وإذا كانت مخلوطًا فيجب أولًا إجراء فصل المواد النقية كلٍ على حدة ثم نكشف عنها بالطرق الكيميائية باستخدام الكواشف المناسبة.

وعلى ذلك فالتحليل الكيميائى الوصفى : عبارة عن سلسلة من التفاعلات المختارة المناسبة تجرى للكشف عن نوع المكونات الأساسية لمادة على أساس التغيرات الحادثة فى هذه التفاعلات. ويضم التحليل الكيميائى الوصفى فرعين :

أ - تحليل المركبات العضوية :

يتم فيها الكشف عن العناصر والمجموعات الوظيفية الموجودة بغرض التعرف على المركب.

ب- تحليل المركبات غير العضوية :

يتم فيها التعرف على الأيونات التى يتكون منها المركب غير العضوى، ويشمل الكشف عن الكاتيونات (الشق القاعدى) والأنيونات (الشق الحامضى).

وسنكتفى فى دراسة التحليل الوصفى على الكشف عن الكاتيونات والأنيونات فى المركبات غير العضوية.

أ الكشف عن الأنيونات (الشق الحامضى)

يمكن تقسيم الأنيونات إلى ثلاثة مجموعات لكل منها كاشف معين وهذه المجموعات هى :

١- مجموعة أنيونات حمض الهيدروكلوريك المخفف.

٢- مجموعة أنيونات حمض الكبريتيك المركز.

٣- مجموعة أنيونات محلول كلوريد الباريوم.

١ - مجموعة أنيونات حمض الهيدروكلوريك المخفف

وتشمل هذه المجموعة أنيونات الكربونات CO_3^{2-}، والبيكربونات HCO_3^-، والكبريتيت SO_3^{2-}، والكبريتيد S^{2-} والثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ والنيتريت NO_2^-. ويعتمد أساس هذا الكشف على أن حمض الهيدروكلوريك أثبت من الأحماض التى اشتقت منها هذه الأنيونات وعند تفاعل الحمض مع أملاح هذه الأنيونات فإن الحمض الأكثر ثباتًا يطرد هذه الأحماض الأقل ثباتًا والسهلة التطاير أو الانحلال على هيئة غازات يمكن التعرف عليها بالكاشف المناسب ويفضل التسخين الهين الذى يساعد على طرد الغازات. ويوضح الجدول التالى النواتج الغازية الناتجة من فعل حمض الهيدروكلوريك المخفف على هذه الأنيونات والكشف عنها.

١ - مجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف :

التجربة الأساسية : الملح الصلب + حمض الهيدروكلوريك المخفف

الأنيون	رمزه	الغاز الناتج والكشف عنه	تجارب تأكيدية للأنيون
(١) الكربونات	CO_3^{2-}	$Na_2CO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow 2NaCl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} + CO_{2(g)}$ يحدث فوران ويتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون الذى يعكر ماء الجير الرائق. $CO_{2(g)} + Ca(OH)_{2(aq)} \xrightarrow{S.T} CaCO_{3(s)} + H_2O_{(\ell)}$ يمرر الغاز لفترة قصيرة short time حتى لا تتحول كربونات الكالسيوم إلى بيكربونات الكالسيوم فيختفى الراسب.	* محلول الملح + محلول كبريتات الماغنسيوم يتكون راسب أبيض على البارد يذوب فى حمض الهيدروكلوريك. $Na_2CO_{3(aq)} + MgSO_{4(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + MgCO_{3(s)}$ $MgCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow MgCl_{2(aq)} + H_2O_{(\ell)} + CO_{2(g)}$ ملحوظة : جميع كربونات الفلزات لا تذوب فى الماء، عدا كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم، وتذوب جميعها فى الأحماض.

(٢) البيكربونات	HCO_3^-	$NaHCO_{3(s)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} + CO_{2(g)}$ يتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون الذى يعكر ماء الجير الرائق. **ملحوظة** جميع البيكربونات قابلة للذوبان فى الماء.	* محلول الملح + محلول كبريتات الماغنسيوم يتكوّن راسب أبيض بعد التسخين. $2NaHCO_{3(aq)} + MgSO_{4(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + Mg(HCO_3)_{2(aq)}$ $Mg(HCO_3)_{2(aq)} \xrightarrow{\Delta} MgCO_{3(s)} + H_2O_{(\ell)} + CO_{2(g)}$
(٣) الكبريتيت	SO_3^{2-}	$Na_2SO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow 2NaCl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} + SO_{2(g)}$ يتصاعد غاز ثانى أكسيد الكبريت ذى الرائحة النفاذة والذى يخضر ورقة مبللة بمحلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز. $K_2Cr_2O_{7(aq)} + 3SO_{2(g)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow K_2SO_{4(aq)} + Cr_2(SO_4)_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)}$	* محلول الملح + محلول نيترات الفضة يتكوّن راسب أبيض يسود بالتسخين $Na_2SO_{3(aq)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow Ag_2SO_{3(s)} + 2NaNO_{3(aq)}$
(٤) الكبريتيد	S^{2-}	$Na_2S_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow 2NaCl_{(aq)} + H_2S_{(g)}$ يتصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين ذى الرائحة الكريهة والذى يسوّد ورقة مبللة بمحلول أسيتات الرصاص (II). $(CH_3COO)_2Pb_{(aq)} + H_2S_{(g)} \longrightarrow 2CH_3COOH_{(aq)} + PbS_{(s)}$	* محلول الملح + محلول نيترات الفضة يتكوّن راسب أسود من كبريتيد الفضة $Na_2S_{(aq)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow 2NaNO_{3(aq)} + Ag_2S_{(s)}$
(٥) الثيوكبريتات	$S_2O_3^{2-}$	$Na_2S_2O_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow 2NaCl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} + SO_{2(g)} + S_{(s)}$ يتصاعد غاز ثانى أكسيد الكبريت ويظهر راسب أصفر نتيجة لتعلق الكبريت فى المحلول.	* محلول الملح + محلول اليود ⟵ يزول لون اليود البنى. $2Na_2S_2O_{3(aq)} + I_{2(aq)} \longrightarrow Na_2S_4O_{6(aq)} + 2NaI_{(aq)}$ (رباعى ثيونات الصوديوم)

(٦) النيتريت	NO_2^-	$NaNO_{2(s)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + HNO_{2(aq)}$ $3HNO_{2(aq)} \longrightarrow HNO_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)} + 2NO_{(g)}$ يتصاعد غاز أكسيد النيتريك عديم اللون الذى يتحول عند فوهة الأنبوبة إلى اللون البنى المحمر $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$	* محلول الملح + محلول برمنجنات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز يزول اللون البنفسجى للبرمنجنات. $5NaNO_{2(aq)} + 2KMnO_{4(aq)} + 3H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow 5NaNO_{3(aq)} + K_2SO_{4(aq)} + 2MnSO_{4(aq)} + 3H_2O_{(\ell)}$

٢- مجموعة حمض الكبريتيك المركز

*** تشمل هذه المجموعة الأنيونات الآتية :**

الكلوريد (Cl^-) – البروميد (Br^-) اليوديد (I^-) النيترات (NO_3^-)

يعتمد الكشف على أن حمض الكبريتيك المركز أكثر ثباتًا من الأحماض التى تشتق منها هذه الأنيونات. فعند إضافة حمض الكبريتيك المركز لأملاح هذه الأنيونات ثم التسخين تنفصل هذه الأحماض فى صورة غازية يمكن الكشف عنها بالكواشف المناسبة.

*** التجربة الأساسية : الملح الصلب + حمض الكبريتيك المركز ثم التسخين إذا لزم الأمر :**

(١) الكلوريد	Cl^-	يتصاعد غاز كلوريد الهيدروجين عديم اللون والذى يكون سحبًا بيضاء مع ساق زجاجية مبللة بمحلول النشادر. $2NaCl_{(s)} + H_2SO_{4(\ell)} \xrightarrow{conc/\Delta} Na_2SO_{4(aq)} + 2HCl_{(g)}$ $HCl_{(g)} + NH_{3(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)}$	* محلول الملح + محلول نيترات الفضة يتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة يصير بنفسجيًا عند تعرضه للضوء – يذوب فى محلول النشادر المركز. $NaCl_{(aq)} + AgNO_{3(aq)} \longrightarrow NaNO_{3(aq)} + AgCl_{(s)}$
(٢) البروميد	Br^-	يتصاعد غاز بروميد الهيدروجين عديم اللون يتأكسد جزئيًا بفعل حمض الكبريتيك وتنفصل أبخرة برتقالية حمراء من البروم تسبب إصفرار ورقة مبللة بمحلول النشا. $2NaBr_{(s)} + H_2SO_{4(\ell)} \xrightarrow{conc/\Delta} Na_2SO_{4(aq)} + 2HBr_{(g)}$ $2HBr_{(g)} + H_2SO_{4(\ell)} \xrightarrow{conc} 2H_2O_{(\ell)} + SO_{2(g)} + Br_{2(v)}$	* محلول الملح + محلول نيترات الفضة يتكون راسب أبيض مصفر من بروميد الفضة يصير داكنًا عند تعرضه للضوء ، ويذوب ببطء فى محلول النشادر المركز. $NaBr_{(aq)} + AgNO_{3(aq)} \longrightarrow NaNO_{3(aq)} + AgBr_{(s)}$

(٣) اليوديد	I^-	يتصاعد غاز يوديد الهيدروجين عديم اللون يتأكسد جزء منه بسرعة بواسطة حمض الكبريتيك وتنفصل منه أبخرة اليود تظهر بلونها البنفسجي عند التسخين وتسبب زُرقة ورقة مبللة بمحلول النشا. $2KI_{(s)} + H_2SO_{4(\ell)} \xrightarrow{conc/\Delta} K_2SO_{4(aq)} + 2HI_{(g)}$ $2HI_{(s)} + H_2SO_{4(\ell)} \xrightarrow{conc} 2H_2O_{(\ell)} + SO_{2(g)} + I_{2(v)}$	* محلول الملح + محلول نيترات الفضة يتكون راسب أصفر من يوديد الفضة، لايذوب فى محلول النشادر. $NaI_{(aq)} + AgNO_{3(aq)} \longrightarrow NaNO_{3(aq)} + AgI_{(s)}$
(٤) النيترات	NO_3^-	تتصاعد أبخرة من ثانى أكسيد النيتروجين نتيجة لتحلل حمض النيتريك المنفصل وتزداد كثافة الأبخرة عند إضافة قليل من خراطة النحاس. $2NaNO_{3(s)} + H_2SO_{4(\ell)} \xrightarrow{conc/\Delta} Na_2SO_{4(aq)} + 2HNO_{3(\ell)}$ $4HNO_{3(\ell)} \xrightarrow{\Delta} 2H_2O_{(\ell)} + 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$ $4HNO_{3(\ell)} + Cu_{(s)} \xrightarrow[\Delta]{conc} Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2H_2O_{(\ell)} + 2NO_{2(g)}$	* **اختبار الحلقة البنية** محلول ملح النيترات + محلول حديث التحضير من كبريتات الحديد II + قطرات من حمض الكبريتيك المركز تضاف بحرص على السطح الداخلى لأنبوبة الاختبار فتتكون حلقة بنية عند السطح الفاصل بين الحمض ومحاليل التفاعل، تزول بالرج أو التسخين. $2NaNO_{3(aq)} + 6FeSO_{4(aq)} + 4H_2SO_{4(\ell)} \xrightarrow{conc} 3Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + Na_2SO_{4(aq)} + 4H_2O_{(\ell)} + 2NO_{(g)}$ $FeSO_{4(aq)} + NO_{(g)} \longrightarrow FeSO_4.NO_{(s)}$ مركب الحلقة البنية

٣- مجموعة محلول كلوريد الباريوم

* تشمل هذه المجموعة أنيونات : الفوسفات (PO_4^{3-}) - والكبريتات (SO_4^{2-})
أنيونات هذه المجموعة لا تتفاعل مع أيًا من حمض HCl المخفف أو حمض H_2SO_4 المركز ولكن هذه الأنيونات تعطى محاليل أملاحها، راسبًا مع محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$

(١) الفوسفات	PO_4^{3-}	* محلول الملح + محلول كلوريد الباريوم يتكون راسب أبيض من فوسفات الباريوم يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المخفف. $2Na_3PO_{4(aq)} + 3BaCl_{2(aq)} \longrightarrow Ba_3(PO_4)_{2(s)} + 6NaCl_{(aq)}$	* محلول الملح + محلول نيترات الفضة يتكون راسب أصفر من فوسفات الفضة يذوب فى كلٍ من محلول النشادر وحمض النيتريك $Na_3PO_{4(aq)} + 3AgNO_{3(aq)} \longrightarrow 3NaNO_{3(aq)} + Ag_3PO_{4(s)}$
(٢) الكبريتات	SO_4^{2-}	* محلول الملح + محلول كلوريد الباريوم يتكون راسب أبيض من كبريتات الباريوم لا يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المخفف. $Na_2SO_{4(aq)} + BaCl_{2(aq)} \longrightarrow 2NaCl_{(aq)} + BaSO_{4(s)}$	* محلول الملح + محلول أسيتات الرصاص (II) يتكوّن راسب أبيض من كبريتات الرصاص (II) $Na_2SO_{4(aq)} + (CH_3COO)_2Pb_{(aq)} \longrightarrow 2CH_3COONa_{(aq)} + PbSO_{4(s)}$

ب) الكشف عن الشق القاعدى فى الأملاح البسيطة

يعتبر الكشف عن الشق القاعدى أكثر تعقيدًا من الكشف عن الشق الحامضى وذلك لكثرة عدد الشقوق القاعدية وللتداخل فيما بينها. علاوة على إمكانية وجود الشق الواحد فى أكثر من حالة تأكسد.

وكما تقسم الشقوق الحامضية إلى عدة مجموعات، تقسم أيضًا الشقوق القاعدية إلى ست مجموعات تسمى المجموعات التحليلية ولكل مجموعة من الشقوق القاعدية كاشف معين يسمى بكاشف المجموعة.
ويعتمد هذا التقسيم على اختلاف ذوبان أملاح هذه الفلزات فى الماء، فمثلاً كلوريدات فلزات المجموعة التحليلية الأولى وهى كلوريدات الفضة (I) والزئبق (I) والرصاص (II) شحيحة الذوبان فى الماء، لذا ترسب هذه الفلزات على هيئة كلوريدات بإضافة كاشف المجموعة وهو حمض الهيدروكلوريك المخفف.
وسوف نتناول أمثلة من بعض هذه المجموعات التحليلية الست.

المجموعة التحليلية الثانية :

يمكن ترسيب كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية على هيئة كبريتيدات فى الوسط الحامضى. ويتم ذلك بإذابة الملح فى الماء وإضافة حمض هيدروكلوريك مخفف ليصير المحلول حامضيًا ثم يمرر فيه غاز كبريتيد الهيدروجين -أحد كاتيونات هذه المجموعة أيون النحاس (II).

الكشف عن أيون النحاس (II) :

محلول ملح النحاس (II) + كاشف المجموعة ($HCl + H_2S$) يتكون راسب أسود من كبريتيد النحاس (II) يذوب فى حمض النيتريك الساخن.

$$CuSO_{4(aq)} + H_2S_{(g)} \longrightarrow H_2SO_{4(aq)} + CuS_{(s)}$$

المجموعة التحليلية الثالثة :

ترسب كاتيونات هذه المجموعة على هيئة هيدروكسيدات بإضافة هيدروكسيد الأمونيوم وذلك عندما لا تكون مختلطة بكاتيونات أخرى. وسندرس من كاتيونات هذه المجموعة التحليلية كاتيونات الألومنيوم والحديد (II)، والحديد (III).

التجربة الأساسية : محلول الملح + كاشف المجموعة (هيدروكسيد الأمونيوم).

الكاتيون	تفاعله مع كاشف المجموعة	تجارب تأكيدية
الألومنيوم Al^{3+}	$Al_2(SO_4)_{3(aq)} + 6NH_4OH_{(aq)} \longrightarrow 3(NH_4)_2SO_{4(aq)} + 2Al(OH)_{3(s)}$ يتكون راسب أبيض چيلاتينى من هيدروكسيد الألومنيوم يذوب فى الأحماض المخففة وفى محلول الصودا الكاوية.	* محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم يتكون راسب أبيض چيلاتينى من هيدروكسيد الألومنيوم يذوب فى وفرة من هيدروكسيد الصوديوم مكونًا ميتا ألومينات الصوديوم. $Al_2(SO_4)_{3(aq)} + 6NaOH_{(aq)} \longrightarrow 3Na_2SO_{4(aq)} + 2Al(OH)_{3(s)}$ $Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaAlO_{2(aq)} + 2H_2O_{(\ell)}$
الحديد (II) Fe^{2+}	$FeSO_{4(aq)} + 2NH_4OH_{(aq)} \longrightarrow (NH_4)_2SO_{4(aq)} + Fe(OH)_{2(s)}$ يتكون راسب أبيض يتحول إلى أبيض مخضر بالتعرض للهواء ويذوب فى الأحماض.	* محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم يتكون راسب أبيض مخضر من هيدروكسيد الحديد (II). $FeSO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + Fe(OH)_{2(s)}$
الحديد (III) Fe^{3+}	$FeCl_{3(aq)} + 3NH_4OH_{(aq)} \longrightarrow 3NH_4Cl_{(aq)} + Fe(OH)_{3(s)}$ يتكون راسب چيلاتينى لونه بنى محمر يذوب فى الأحماض.	* محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم يتكون راسب بنى محمر من هيدروكسيد الحديد (III). $FeCl_{3(aq)} + 3NaOH_{(aq)} \longrightarrow 3NaCl_{(aq)} + Fe(OH)_{3(s)}$

المجموعة التحليلة الخامسة :

ترسب كاتيونات هذه المجموعة على هيئة كربونات بإضافة محلول كربونات الأمونيوم.

وسوف ندرس من كاتيونات هذه المجموعة كاتيون الكالسيوم.

التجربة الأساسية : محلول الملح + كاشف المجموعة (محلول كربونات الأمونيوم).

الكاتيون	تفاعله مع كاشف المجموعة	تجارب تأكيدية
الكالسيوم Ca^{2+}	$CaCl_{2(aq)} + (NH_4)_2CO_{3(aq)} \longrightarrow 2NH_4Cl_{(aq)} + CaCO_{3(s)}$ يتكون راسب أبيض من كربونات الكالسيوم يذوب فى حمض HCl المخفف ويذوب أيضًا فى الماء المحتوى على CO_2 $CaCO_{3(s)} + H_2O_{(\ell)} + CO_{2(g)} \longrightarrow Ca(HCO_3)_{2(aq)}$	(١) محلول الملح + حمض كبريتيك مخفف يتكون راسب أبيض من كبريتات الكالسيوم. $CaCl_{2(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \longrightarrow 2HCl_{(aq)} + CaSO_{4(s)}$ (٢) الكشف الجاف : كاتيونات الكالسيوم المتطايرة تُكسب لهب بنزن لون أحمر طوبى.

ثانيا: التحليل الكمى : Quantitative analysisc

١ – التحليل الحجمي : Volumetric Analysis

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجوم المواد المراد تقديرها وفى هذا النوع من التحاليل فإن حجمًا معلومًا من المادة المراد تحديد تركيزها يضاف إليه محلول من مادة معلومة التركيز حتى يتم التفاعل الكامل بين المادتين . ويعرف المحلول معلوم التركيز بالمحلول القياسي . وتعرف عملية تعيين تركيز حمض أو (قاعدة) بمعلومية الحجم اللازم منه للتعادل مع قاعدة أو (حمض) معلوم الحجم والتركيز بالمعايرة

ولإختيار المحلول القياسى يجب معرفة التفاعل المناسب الذى يتم بين محلولي المادتين . وهذه التفاعلات قد تكون :

(١)- تفاعلات تعادل و تستخدم فى تقدير الأحماض والقواعد .

(٢) - تفاعلات أكسدة واختزال وتستخدم فى تقدير المواد المؤكسدة والمختزلة .

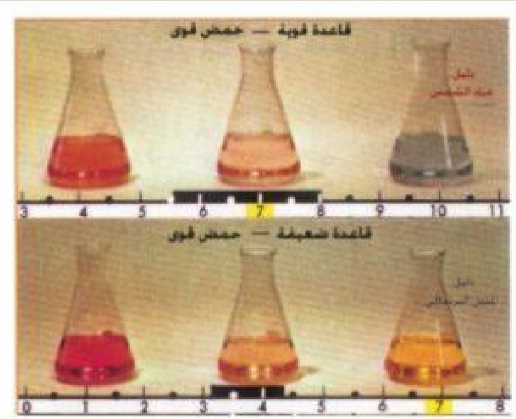
(٣) - تفاعلات الترسيب وتستخدم فى تقدير المواد التى يمكن أن تعطى نواتج شحيحة الذوبان فى الماء .

فإذا كانت المادة المراد تقديرها حامضًا يستخدم فى المعايرة محلول قياسى من قلوى أو قاعدة (هيدروكسيد صوديوم أو كربونات صوديوم) وإذا كانت المادة المراد تقديرها ذات خصائص قاعدية يستخدم محلول قياسى معلوم التركيز من الحمض لمعايرتها وهكذا .

وللتعرف على نقطة نهاية التفاعل (End Point) وهى النقطة التى يتم عندها تمام تفاعل التعادل بين الحمض والقاعدة وتستخدم أدلة Indicators لتحديد نقطة نهاية التفاعل بتغير لونها بتغيير وسط التفاعل.

ويبين الجدول الآتى بعض الأدلة المستخدمة فى تفاعلات التعادل شكل (٢ - ١) :

الدليل	اللون فى الوسط الحامضي	اللون فى الوسط القاعدي	اللون فى الوسط المتعادل
الميثيل البرتقالي	أحمر	أصفر	برتقالى
الفينولفثالين	عديم اللون	أحمر	عديم اللون
عباد الشمس	أحمر	أزرق	أرجوانى
أزرق بروموثيمول	أصفر	أزرق	أخضر فاتح





شكل (١ - ٢)

ويمكن إيضاح ذلك فى تقدير محلول من هيدروكسيد الصوديوم مجهول التركيز بالمعايرة مع محلول قياسى معلوم التركيز(0.1mol/L) من حمض الهيدروكلوريك حيث ينقل حجم معلوم (25m L) من محلول القلوى إلى دورق مخروطى باستخدام ماصة ويضاف إليه قطرتين من محلول دليل مناسب (محلول عباد الشمس أو أزرق بروموثيمول) وتملئ السحاحة بالمحلول القياسى من حمض الهيدروكلوريك. يضاف محلول الحمض بالتدريج إلى المحلول القلوى شكل (٢-٢) حتى يتغير لون الدليل مشيراً إلى نهاية التفاعل (نقطة التعادل) الذى يمكن تمثيله على النحو التالى

عملية المعايرة

شكل (٢ - ٢)

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

فإذا كان حجم الحمض المضاف من السحاحة حتى نقطة تمام التفاعل هو 21mL .

$$\text{فإن عدد المولات من الحمض المضاف} = \frac{\text{الحجم} \times \text{التركيز}}{1000}$$

$$\frac{21 \times 0.1}{1000} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

وهذا يعنى أن عدد المولات من هيدروكسيد الصوديوم الموجودة فى 25ml من المحلول

$$2.1 \times 10^{-3} \text{ mol.} =$$

وعدد المولات الموجودة فى اللتر = $\frac{2.1 \times 10^{-3} \times 1000}{25}$

$$= 0.084 \text{ mol/L}$$

وبالتالي فإن تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم = 0.084 mol/L

ولتبسيط طريقة الحساب تستخدم العلاقة :

$$\frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{M_b V_b}{n_b}$$

حيث : M_a = تركيز الحمض المستخدم (mol/L)

V_a = حجم الحمض المستخدم فى المعايرة (ml)

n_a = عدد المولات من الحمض فى معادلة التفاعل المتزنة

M_b = تركيز القلوى المستخدم (mol/L)

V_b = حجم القلوى المستخدم فى المعايرة (ml)

n_b = عدد المولات من القلوى فى معادلة التفاعل المتزنة

وفى المثال السابق فإن: هيدروكسيد الصوديوم — حمض الهيدروكلوريك

$$\frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{M_b V_b}{n_b}$$

$$\frac{0\text{- }1 \times 21}{1} = \frac{M_b \times 25}{1}$$

$$M_b = \frac{21 \times 0\text{ -}1}{25} = 0.084 \text{ mol/L}$$



مثال (١) :

أجريت معايرة 20 ml من محلول هيدروكسيد الكالسيوم $[Ca(OH)_2]$ باستخدام حمض هيدروكلوريك 0.5 mol/L وعند تمام التفاعل استهلك 25 ml من الحمض .احسب التركيز المولارى لهيدروكسيد الكالسيوم (mol/L)

الحـل

$$2\,HCl_{(aq)} + Ca(OH)_{2(aq)} \longrightarrow CaCl_{2(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

حمض هيدروكلوريك   هيدروكسيد الكالسيوم

$$\frac{M_a V_a}{n_a} = \frac{M_b V_b}{n_b}$$

$$\frac{0.5 \times 25}{2} = \frac{M_b \times 20}{1}$$

تركيز هيدروكسيد الكالسيوم $= M_b$

$$M_b = \frac{25 \times 0.5}{2 \times 20} = 0.3125 \text{ mol/L}$$

مثال (٢) :

مخلوط من مادة صلبة يحتوى على هيدروكسيد الصوديوم وكلوريد الصوديوم . لزم لمعايرة 0.1 g منه حتى تمام التفاعل 10 ml من حمض هيدروكلوريك 0.1 mol/L. احسب النسبة المئوية لهيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط .

الحـل

عدد مولات حمض الهيدروكلوريك المستخدم $= \frac{0.1 \times 10}{1000} = 0.001 \text{ mol}$

$$\underset{1mol}{HCl_{(aq)}} + \underset{1mol}{NaOH_{(aq)}} \longrightarrow \underset{1mol}{NaCl_{(aq)}} + \underset{1mol}{H_2O_{(\ell)}}$$

ومن المعادلة المتزنة نجد أن 1مول من هيدروكسيد الصوديوم يتفاعل مع 1 مول من حمض الهيدروكلوريك وبذلك فإن : عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم = 0.001 mol

الكتلة المولية من هيدروكسيد الصوديوم $NaOH = 40$ g/mol

كتلة هيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط $= 40 \times 0.001 = 0.04$ g

نسبة هيدروكسيد الصوديوم فى المخلوط $= \frac{0.04}{0.1} \times 100 = 40\%$

٢ - التحليل الكمى الكتلى : Quantitative analysisc

يعتمد التحليل الكتلى على فصل المكون المراد تقديره . ثم تعيين كتلته وباستخدام الحساب الكيميائى يمكن حساب كميته . ويتم فصل هذا المكون بإحدى طريقتين :

أ- طريقة التطاير

ب- طريقة الترسيب

(أ) طريقة التطاير : Volatilization

تبنى هذه الطريقة على أساس تطاير العنصر أو المركب المراد تقديره وتجرى عملية التقدير أما بجمع المادة المتطايرة وتعيين كتلتها أو بتعيين مقدار النقص فى كتلة المادة الأصلية .

مثال محلول :

إذا كانت كتلة عينة من **ملح** كلوريد الباريوم المتهدرت $BaCl_2.X\ H_2O$ هى 2.6903 g ، وسخنت تسخينـًا شديدًا إلى أن ثبتت كتلتها فوجدت 2.2923 g .احسب النسبة المئوية لماء التبلر من الكلوريد المتهدرت ،ثم أوجد الصيغة الجزيئية للملح المتهدرت.

(O = 16 , H=1 , Cl = 35,5 , Ba = 137)

الحل :

كتلة ماء التبلر = 2.6903 - 2.2923 = 0.3989 g

أى أن 2.2923 g كلوريد باريوم غير متهدرت ترتبط مع 0.398 g ماء تبلر

∴ النسبة المئوية الكتلية لماء التبلر = $\frac{100 \times 0.398}{2.6903} = 14.79\%$

∵ الكتلة المولية $BaCl_2$ (137+ 71) = 208 g/mol ترتبط مع (س) جم ماء تبلر

∴ س (كتلة ماء التبلر) = $\frac{0.398 \times 208}{2.2923} = 36.114$ g

∵ الكتلة الجزيئية للماء = (1x2) + (16x1) = 18 g/mol

∴ عدد مولات جزيئات ماء التبلر = $\frac{36.114}{18} = 2.006$ mol

∴ الصيغة الجزيئية لكلوريد الباريوم المتهدرت هى $(BaCl_2.2H_2O)$

(ب) طريقة الترسيب : Precipitation

و تعتمد هذه الطريقة على ترسيب العنصر أو المكون المراد تقديره على هيئة مركب نقي شحيح الذوبان فى الماء وذو تركيب كيميائي معروف وثابت .ويفصل هذا المركب عن المحلول بالترشيح على ورقة ترشيح عديمة الرماد (نوع من ورق الترشيح يحترق احتراقاً كاملا ولا يترك أى رماد) .وتنقل ورقة الترشيح وعليها الراسب في بوتقة احتراق وتحرق تماما حتى تتطاير مكونات ورقة الترشيح ويبقى الراسب . ومن كتلة الراسب يمكن تحديد كتلة العنصر أو المركب . مثال ذلك ترسيب الباريوم على صورة كبريتات باريوم .

مثال محلول :

أضيف محلول كبريتات الصوديوم إلى محلول من كلوريد الباريوم حتى تمام ترسيب كبريتات الباريوم وتم فصل الراسب بالترشيح والتجفيف فوجد أن كتلته = 2 g .

احسب كتلة كلوريد الباريوم فى المحلول.

$$(O = 16 , S = 32 , Cl = 35.5 , Ba = 137)$$

الحل :

يجب كتابة معادلة التفاعل موزونة ثم تحسب الكتل المولية للمواد المطلوب إيجاد العلاقة بينها وهي هنا كلوريد وكبريتات الباريوم

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

(1mol)

$$208g \longrightarrow 233g$$

$$xg \longrightarrow 2g$$

∴ كتلة كلوريد الباريوم $(x) = \frac{2 \times 208}{233} = 1.785g$

التقويم

١ - وضح بالمعادلات الرمزية المتزنة كيف تميز عمليا بين كل زوج من الأملاح الآتية :

أ - كبريتيت الصوديوم - كبريتات الصوديوم

ب - كلوريد حديد (II) - كلوريد الحديد (III)

ج - نيتريت الصوديوم - نيترات الصوديوم

د - كلوريد الصوديوم - كلوريد الألومنيوم

٢ - أذكر اسم وصيغة الشق الحامضى أو القاعدى الذى أعطى النتائج التالية عند الكشف عنه :

أ - محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم تكون راسب أبيض مخضر

ب - محلول الملح + محلول كبريتات الماغنسيوم تكون راسب أبيض بعد التسخين

جـ - محلول الملح + محلول نيترات الفضة تكون راسب أصفر لا يذوب فى محلول النشادر

٣ - أذكر استخداما واحدا لكل من الكواشف التالية مع توضيح إجابتك بالمعادلات الرمزية :

أ - هيدروكسيد الأمونيوم　　　　ب - كلوريد الباريوم

جـ - نيترات الفضة　　　　د- برمنجنات البوتاسيوم المحمضة

٤ - تخير رقم الإجابة الصحيحة فى الحالات الآتية :

أ - محلول الملح + محلول كلوريد الباريوم يتكون راسب أبيض لا يذوب فى الأحماض :

أ - نيترات　　ب- فوسفات　　جـ- كبريتات　　د.- نيتريت

ب - محلول الملح + محلول أسيتات الرصاص (II) يتكون راسب أسود :

أ - كبريتات　　ب - نيترات　　جـ - فوسفات　　د-كبريتيد

جـ - محلول الملح + محلول هيدروكسيد الصوديوم يتكون راسب بنى محمر :

أ - نحاس (II)　　ب- حديد (III)　　جـ. - ألومنيوم　　د - حديد(II)

د - الملح الصلب + حمض هيدروكلوريك يتصاعد غاز نفاذ الرائحة ويتكون راسب أصفر :

أ - كبريتيد　　ب - كربونات　　جـ- ثيو كبريتات　　د - كبريتيت

٥ - علل ما يأتى موضحا إجابتك بالمعادلات الرمزية كلما أمكن :

أ - يظهر راسب أبيض جيلاتينى ثم يختفى عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم بالتدريج لمحلول كلوريد الألومنيوم .

ب - لا يصلح حمض الهيدروكلوريك المخفف للتمييز بين ملح كربونات وبيكربونات الصوديوم.

جـ - يزول اللون البنفسجى لمحلول برمنجانات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك عند إضافة محلول نيتريت البوتاسيوم

د- تسود ورقة ترشيح مبللة بمحلول أستيات الرصاص (II) عند تعرضها لغاز كبريتيد الهيدروجين

هـ - تتصاعد أبخرة بنفسجية عند تفاعل حمض الكبريتيك المركز مع يوديد البوتاسيوم والتسخين

٦- تخير من القسم (أ) المناسب لكل شق من القسم (ب) : عند إضافة محلول نيترات الفضة إلى محاليل بعض الأنيونات يتكون راسب :

(أ)	(ب)
١- أسود لا يذوب فى حمض النيتريك	الفوسفات
٢- أبيض لا يذوب فى حمض النيتريك المخفف	البروميد
٣- أبيض مصفر لا يذوب فى حمض النيتريك المخفف	الكلوريد
٤- أصفر يذوب فى حمض النيتريك المخفف	الكبريتيد
٥- أصفر لا يذوب فى حمض النيتريك المخفف	

٧ - عند إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محاليل ثلاث أملاح من الكلوريدات يتكون فى :

الأول : راسب أبيض جيلاتينى

الثانى : راسب بنى محمر

الثالث : راسب أبيض مخضر

ثم أذكر الشق القاعدى للأملاح الثلاث وأكتب معادلات التفاعل

٨ - أضيف حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى ثلاث املاح صلبة فأمكن ملاحظة الظواهر الآتية علما بأن الأملاح الثلاث أملاح لفلز الصوديوم

الأول : تصاعد غاز نفاذ الرائحة يسبب إخضرار ورقة ترشيح مبللة بمحلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز

الثانى : تصاعد غاز عديم اللون يتحوّل قرب فوهة الأنبوبة إلى غاز بنى محمر

الثالث : تصاعد غاز عديم اللون نفاذ الرائحة وتعلق مادة صفراء

أذكر الشق الحمضى للأملاح الثلاث وأكتب معادلات التفاعل

٩ - أجريت معايرة لمحلول هيدروكسيد الصوديوم (25ml) مع حمض الكبريتيك (0.1mol/L) فكان حجم الحمض المستهلك عند نقطة النهاية هى (8ml) . أحسب تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم .

١٠ - أحسب حجم حمض الهيدروكلوريك (0.1mol/L) اللازم لمعايرة (20ml) من محلول كربونات الصوديوم (0.5mol/L) حتى تمام التفاعل .

١١ - أوجد كتلة هيدروكسيد الصوديوم المذابة فى (25ml) والتى تستهلك عند معايرة (15ml) من حمض الهيدروكلوريك (0.1mol/L)

١٢ - أذيب 2 جرام من كلوريد الصوديوم (غير النقي) فى الماء وأضيف إليه وفرة من نترات الفضة فترسب 4.628g من كلوريد الفضة . أحسب نسبة الكلور فى العينة .



الباب الثالث

الاتزان الكيميائى

الأهداف

فى نهاية دراسة الطالب لباب الاتزان الكيميائى ينبغى أن يكون قادراً على أن :

- يعرف النظام المتزن.
- يوضح العوامل التى تؤثر فى معدل التفاعل الكيميائى.
- يكتب نص قانون فعل الكتلة.
- يطبق قانون فعل الكتلة على التفاعلات المتزنة ويحسب ثابت الاتزان.
- يعدد العوامل التى تؤثر على حالة الاتزان.
- يكتب نص قاعدة لوشاتيلييه.
- يجرى بعض الحسابات المتعلقة بالاتزان الكيميائى.
- يوضح مفهوم الاتزان الأيونى.
- يشرح تأين الماء والحاصل الأيونى للماء.
- يوضح مفهوم الأس الهيدروجينى «الرقم الهيدروجينى» ودلالته على المحاليل المائية.
- يشرح مفهوم التميؤ «التحلل المائى» .
- يوضح مفهوم حاصل الإذابة وتطبيقاته .
- يجرى بعض الحسابات المتعلقة بالاتزان الكيميائى .
- يقدر عظمة الخالق فى الدقة المتناهية لخلق الكون .
- يقدر جهود العلماء فى تقدم علم الكيمياء.

الاتزان الكيميائى
Chemical Equilibrium

النظام المتزن هو نظام ساكن على المستوى المرئى و نظام ديناميكى على المستوى غير المرئى .

فإذا وضعت كمية من الماء فى إناء مغلق على موقد نشاهد حدوث عمليتين متضادتين أو متعاكستين هما عمليتا التبخير والتكثيف، فى بداية التسخين يكون معدل تبخير الماء هى العملية السائدة يصحبها زيادة فى الضغط البخارى (هو ضغط بخار الماء الموجود فى الهواء عند درجة حرارة معينة) وتستمر عملية التبخير حتى يتساوى الضغط البخارى مع ضغط بخار الماء المشبع (وهو أقصى ضغط لبخار الماء يمكن أن يتواجد فى الهواء عند درجة حرارة معينة).

وبذلك تحدث حالة اتزان بين سرعة التبخير وسرعة التكثيف ويكون عندها عدد جزيئات الماء التى تتبخر مساو لعدد جزيئات البخار التى تتكثف .

$$\text{ماء (سائل)} \underset{\text{تكثيف}}{\overset{\text{تبخير}}{\rightleftharpoons}} \text{ماء (بخار)}$$

وكما يحدث اتزان فى الأنظمة الفيزيائية يحدث أيضا اتزان فى العديد من التفاعلات الكيميائية و يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية إلى نوعين هما :

١- تفاعلات تامة (غير انعكاسية) .

٢- تفاعلات انعكاسية .

(١) التفاعلات التامة Complete Reactions

فى هذا النوع تسير التفاعلات فى اتجاه واحد غالبا (الاتجاه الطردى تقريبا) حيث يصعب على المواد الناتجة التى تحتوى على غاز أو راسب أن تتحد مع بعضها مرة أخرى لتكوين المواد المتفاعلة فى نفس ظروف إجراء التفاعل.

ومن أمثلة التفاعلات التامة :

أ- عند إضافة محلول كلوريد الصوديوم إلى محلول نترات الفضة نلاحظ تكون راسب أبيض من كلوريد الفضة.

$$NaCl_{(aq)} + AgNO_{3(aq)} \longrightarrow NaNO_{3(aq)} + AgCl_{(s)}$$

ب - إذا وضع شريط من الماغنسيوم فى محلول حمض هيدروكلوريك يتصاعد غاز الهيدروجين .

$$Mg_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow MgCl_{2(aq)} + H_{2(g)}\uparrow$$

(٢) التفاعلات الانعكاسية Reversible Reactions:

عند تعادل مول من حمض الخليك مع مول من الكحول الايثيلى فإن المتوقع من معادلة التفاعل الآتية تكون مول من الأستر (أسيتات الإيثيل) ومول من الماء.

$$CH_3COOH_{(aq)} + C_2H_5OH_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_{5(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حمض خليك كحول ايثيلى (أستر) خلات الايثيل ماء

ولكن إذا اختبرنا محلول التفاعل بورقة عباد الشمس زرقاء نجدها تحمر رغم أن المواد الناتجة من التفاعل متعادلة التأثير على عباد الشمس . فما سبب هذه الحموضة إذن ؟

التفاعل السابق ليس من التفاعلات التامة والتى تسير فى إتجاه تكوين النواتج فقط ويعتبر من التفاعلات المنعكسة التى تسير فى كلا الاتجاهين الطردى والعكسى .

الإتجاه الطردى : $CH_3COOH_{(aq)} + C_2H_5OH_{(aq)} \longrightarrow CH_3COOC_2H_{5(aq)} + H_2O_{(l)}$

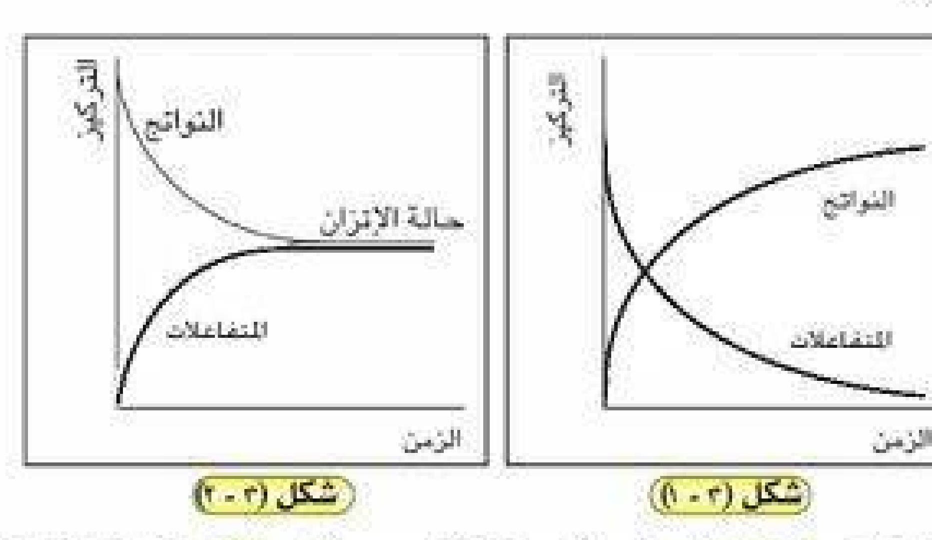
الإتجاه العكسى : $CH_3COOC_2H_{5(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow CH_3COOH_{(aq)} + C_2H_5OH_{(aq)}$

وبالتالى فإن المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل تكون موجودة باستمرار فى حيز التفاعل عند الاتزان وهذا يفسر حموضة خليط التفاعل لوجود حمض الخليك.

الاتزان الكيميائى فى التفاعلات الانعكاسية : هو نظام ديناميكى يحدث عندما يتساوى معدل التفاعل الطردى مع معدل التفاعل العكسى وتثبت تركيزات المتفاعلات والنواتج ويظل الاتزان قائماً طالما كانت جميع المواد المتفاعلة والناتجة موجودة فى وسط التفاعل (لم يتصاعد غاز ولم يتكون راسب) وما دامت ظروف التفاعل مثل درجة الحرارة أو الضغط ثابتة .

معدل التفاعل الكيميائى
Rate of Chemical Reaction

تقاس سرعة التفاعل الكيميائى بتغير تركيز المواد المتفاعلة فى وحدة الزمن ويعبر عن وحدات التركيز بالمول فى كل لتر من المحلول وعن الزمن بالدقائق أو الثوانى . وأثناء حدوث التفاعل الكيميائى التام نسبياً يقل تركيز المواد المتفاعلة إلى أن تستهلك تقريباً ويزداد تركيز المواد الناتجة من التفاعل شكل (٣ - ١) . أما فى حالة التفاعلات الانعكاسية فإن زيادة تركيز المواد الناتجة وقلة تركيز المواد المتفاعلة يستمران إلى أن يصلا إلى حالة اتزان شكل (٣ - ٢) .



شكل (٣ - ٢) شكل (٣ - ١)

ومن التفاعلات الكيميائية ماينتهى نسبياً فى وقت قصير جداً وهى التفاعلات اللحظية تقريباً مثل تفاعل نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم حيث ينتج راسب شحيح الذوبان من كلوريد الفضة الأبيض بمجرد خلط المواد المتفاعلة .

وهناك تفاعلات معدلها بطئ نسبياً مثل تفاعل الزيوت النباتية مع الصودا الكاوية لتكوين الصابون والجليسرين وهناك تفاعلات يتطلب حدوثها شهوراً عديدة مثل تفاعل تكوين صدأ الحديد .

العوامل التى تؤثر على معدل (سرعة) التفاعل الكيميائى :

تتأثر سرعة التفاعل الكيميائى بعدد من العوامل هى :

١- طبيعة المواد المتفاعلة .
٢- تركيز المواد المتفاعلة .
٣- درجة حرارة التفاعل .
٤- الضغط .

٥- العوامل الحفازة .　　　　٦- الضوء .

(١) طبيعة المواد المتفاعلة : يقصد بطبيعة المواد المتفاعلة عاملان مهمان هما :

أ- نوع الترابط فى المواد المتفاعلة :

عندما تكون المواد المتفاعلة أيونية مثل تفاعل محلول كلوريد الصوديوم مع محلول نترات الفضة فإن هذه التفاعلات تكون لحظية وسريعة جدا لأن أيونات المواد المتفاعلة تتفاعل بسرعة بمجرد خلطها. أما التفاعلات التى تتم بين المواد المرتبطة بالروابط التساهمية مثل التفاعلات العضوية فتكون بطيئة عادة

ب- مساحة السطح المعرض للتفاعل :

تلعب درجة تجزئة المادة دورا مهما فى زيادة سرعة التفاعل، فإذا أحضرت كتلتين متساويتين من فلز الخارصين أحدهما على هيئة مسحوق والأخرى عبارة عن كتلة واحدة ووضعت كلاً على حدة فى أنبوبة اختبار وأضفت إلى كل أنبوبة حجمين متساويين من حمض الهيدروكلوريك المخفف فإنك تشاهد أن التفاعل فى حالة المسحوق ينتهى فى وقت أقل من التفاعل فى حالة الكتلة الواحدة . أى أنه كلما زادت مساحة السطح المعرض للتفاعل بين المواد المتفاعلة كلما كان معدل التفاعل أسرع .

(٢) تركيز المواد المتفاعلة :

كلما زاد عدد الجزيئات المتفاعلة (أى كلما زاد التركيز) زادت فرص التصادم وزادت سرعة التفاعل .

وقد أوجد العالمان النرويجيان جولدبرج Guldberg وفاج Waage القانون الذى يعبر عن العلاقة بين سرعة التفاعل الكيميائى وتركيز المواد المتفاعلة وهو ما يعرف بقانون فعل الكتلة .

قانون فعل الكتلة Law of Mass Action

يتناول هذا القانون تأثير التركيز على معدل التفاعل وينص على :

عند ثبوت درجة الحرارة تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي تناسبا طرديا مع حاصل ضرب التركيزات الجزيئية لمواد التفاعل (كل مرفوع لأس يساوى عدد مولات الجزيئات أو الأيونات في معادلة التفاعل الموزونة).

ولتوضيح قانون فعل الكتلة يمكنك إجراء التجربة الآتية :

عند إضافة محلول كلوريد الحديد (III) (ذو اللون الأصفر الباهت) تدريجيا إلى محلول ثيوسيانات الأمونيوم (عديم اللون) يصير لون خليط التفاعل أحمر دموى لتكون ثيوسيانات الحديد (III) ويمكن تمثيل التفاعل بالاتزان التالى :

$$FeCl_{3(aq)} + 3NH_4SCN_{(aq)} \rightleftharpoons Fe(SCN)_{3(aq)} + 3NH_4Cl_{(aq)}$$

$FeCl_{3(aq)}$	+	$3NH_4SCN_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$Fe(SCN)_{3(aq)}$	+	$3NH_4Cl_{(aq)}$
كلوريد الحديد(III)		ثيوسيانات الأمونيوم		ثيوسيانات الحديد (III)		
(أصفر باهت)		(عديم اللون)		(أحمر دموى)		

فإذا أضيف مزيداً من كلوريد الحديد (III) نجد أن لون المحلول يزداد إحمراراً مما يدل على تكوين مزيد من ثيوسيانات الحديد (III) .

وعندما يتساوى معدل التفاعل العكسى (r_2) والطردى (r_1) فى التفاعل السابق فإن التفاعل يكون قد وصل إلى حالة اتزان . ويعبر عن كلا المعدلين للتفاعل بما يأتى :

$$r_1 \propto [FeCl_3]\,[NH_4SCN]^3$$

$$r_1 = k_1[FeCl_3]\,[NH_4SCN]^3$$

$$r_2 \propto [Fe(SCN)_3]\,[NH_4Cl]^3$$

$$r_2 = k_2[Fe(SCN)_3]\,[NH_4Cl]^3$$

والأقواس المستطيلة [ ] تدل على التركيزات بوحدة (Mol/L) أما k_1 ، k_2 فهما ثابتا معدل التفاعل الطردى والعكسى على الترتيب وعند الاتزان يتساوى معدل التفاعلين .

$$r_1 = r_2$$

$$k_1[FeCl_3]\,[NH_4SCN]^3 = k_2[Fe(SCN)_3]\,[NH_4Cl]^3$$

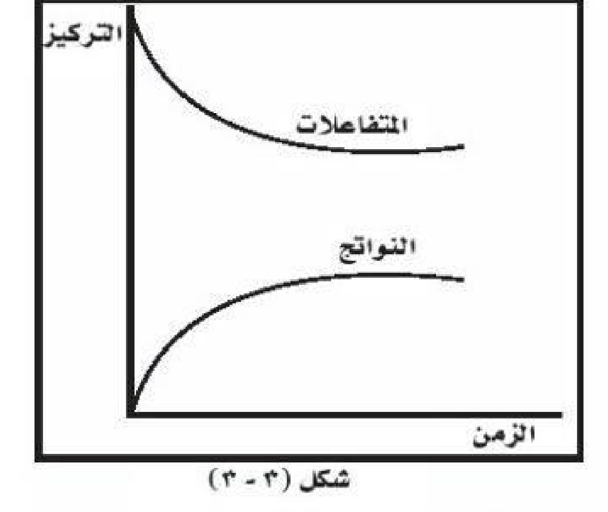
$$\frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{[Fe(SCN)_3]\,[NH_4Cl]^3}{[FeCl_3]\,[NH_4SCN]^3}$$

وخارج قسمة $\frac{k_1}{k_2}$ مقدار ثابت يرمز له بالرمز K_c ويعرف بثابت الاتزان لهذا التفاعل .

مثال : احسب ثابت الاتزان للتفاعل

$$I_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

إذا علمت أن تركيزات اليود والهيدروجين ويوديد الهيدروجين عند الاتزان هى على الترتيب 1.563 ,0.221 , 0.221 mol/L



شكل (٣ - ٣)

الحل :

$$Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$Kc = \frac{(1.563)^2}{0.221 \times 0.221} = 50$$

ويلاحظ ما يلى:

(أ) القيم الصغيرة لثابت الاتزان $(Kc < 1)$ تعنى أن حاصل ضرب تركيز النواتج (فى البسط) أقل من حاصل ضرب تركيز المواد المتفاعلة (فى المقام) (كل مرفوع لأس عدد مولاته) مما يعنى أن التفاعل لا يسير بشكل جيد نحو تكوين النواتج وأن التفاعل العكسى له دور فعال . شكل (٣ - ٣).

مثال ذلك ذوبانية كلوريد الفضة فى الماء :

$$AgC\ell_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + C\ell^{-}_{(aq)} \quad , Kc = 1.7 \times 10^{-10}$$

قيمة Kc فى التفاعل السابق تدل على أن كلوريد الفضة شحيح الذوبان فى الماء .

(ب) القيم الكبيرة لثابت الإتزان $(Kc > 1)$ تعنى أن التفاعل يستمر إلى قرب نهايته. أى أن التفاعل الطردى هو السائد تقريباً ، مثال لذلك تفاعل الكلور مع الهيدروجين :

$$H_{2(g)} + C\ell_{2(g)} \rightleftharpoons 2HC\ell_{(g)} \quad , Kc = 4.4 \times 10^{32}$$

(جـ) لايكتب تركيز الماء النقى كمذيب أو المواد الصلبة أو الرواسب فى معادلة حساب ثابت الإتزان حيث أنها تعتبر ذات تركيز ثابت بوجه عام مهما اختلفت كميتها لأن قيمتها لاتتغير بدرجة ملموسة.

(ء) القيمة العددية لثابت الإتزان لاتتغير بتغير تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عند نفس درجة الحرارة.

(٣) تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل :

يمكن تفسير تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائى فى ضوء نظرية التصادم التى تفترض أنه يشترط لحدوث التفاعل الكيميائى أن تصطدم جزيئات المواد المتفاعلة بحيث تكون الجزيئات المتصادمة ذات السرعات العالية جداً فقط هى التى تتفاعل لأن طاقتها الحركية العالية تمكنها من كسر الروابط بين الجزيئات فيحدث التفاعل الكيميائى. وعلى ذلك لابد أن يمتلك الجزىء حد أدنى من الطاقة الحركية لكى يتفاعل عند الاصطدام ، ويسمى هذا الحد الأدنى بطاقة التنشيط .

وتعرف **طاقة التنشيط** : بأنها الحد الأدنى من الطاقة التى يجب أن يمتلكها الجزئ لكى يتفاعل عند الاصطدام . وتسمى الجزيئات ذات الطاقة الحركية المساوية لطاقة التنشيط أو تفوقها بالجزيئات المنشطة . ونستنتج من هذه النظرية أن زيادة درجة الحرارة يزيد نسبة الجزيئات المنشطة وبالتالى يزيد معدل التفاعل الكيميائى . وقد وجد أن كثيراً من التفاعلات الكيميائية تتضاعف سرعتها تقريباً إذا ارتفعت درجة الحرارة بمقدار عشر درجات مئوية .

تجربة لايضاح تأثير درجة الحرارة على سرعة تفاعل متزن:

- إذا أحضرنا دورق زجاجى يحتوى غاز ثانى أكسيد النيتروجين المعروف بلونه البنى المحمر ووضعناه فى إناء به مخلوط مبرد ، نجد أن حدة اللون تخف تدريجياً حتى يزول اللون البنى المحمر شكل (٣ - ٤)



شكل (٣ - ٤)

وإذا أخرج الدورق من المخلوط المبرد ثم ترك ليعود إلى درجة حرارة الغرفة (25 °c) نجد أن اللون البنى المحمر يبدأ فى الظهور ولا يلبث أن يعود إلى ما كان عليه وتزداد درجة

اللون كلما ارتفعت درجة الحرارة ويمكن تمثيل ما حدث بالاتزان التالى :

$$\underset{\text{بنى محمر}}{2NO_{2(g)}} \underset{\text{Heat}}{\overset{\text{Cool}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{عديم اللون}}{N_2O_{4(g)}} + \text{Heat}$$

نستنتج من التجربة السابقة أن إزاحة (امتصاص) الحرارة من تفاعل متزن طارد للحرارة ينتج عنها سير التفاعل فى الاتجاه الطردى الذى ينتج فيه حرارة .

٤- تأثير الضغط :

تجدر الإشارة إلى أن تركيز المواد فى المحاليل يعبر عنها عادة بالمولارية ويتم التعبير عنها بوضع المادة بين قوسين مربعين [ ] أما إذا كانت المواد الداخلة فى التفاعل أو الناتجة منه فى الحالة الغازية فإن التعبير عن التركيز يتم عادة باستخدام ضغطها الجزئى .

وعلى سبيل المثال يحضر غاز النشادر فى الصناعة من عنصريه طبقاً للتفاعل التالى :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{\text{Heat}}{\overset{\text{High pressure and Cool}}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)} \quad , \quad \Delta H = -92KJ$$

نلاحظ أن : 4 mol من الجزيئات تتفاعل لينتج 2 mol من جزيئات النشادر أى أن تكوين النشادر يكون مصحوبا بنقص فى عدد المولات، وبالتالى ينقص فى الحجم، وقد وجد أنه بالضغط والتبريد يزداد معدل تكون غاز النشادر. نستنتج من المثال السابق أن زيادة الضغط أو التبريد على تفاعل غازى متزن تجعله ينشط فى الاتجاه الذى يقل فيه الحجم.

ويعبر عن ثابت الاتزان فى التفاعلات الغازية (مثل تفاعل تحضير غاز النشادر من عنصريه) بالرمز K_p للدلالة على تركيز المواد معبراً عنه بالضغط الجزئى.

$$K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2}) \times (P_{H_2})^3}$$

وكما هو الحال فى K_c فإن قيمة K_p للتفاعل لاتتغير بتغير الضغوط الجزئية للغازات المتفاعلة أو الناتجة فى نفس درجة الحرارة ويكون الضغط الكلى للتفاعل هو مجموع الضغوط الجزئية لغازاته (والمرتبطة بعدد مولات كل غاز)

مثال : أحسب ثابت الاتزان Kp للتفاعل :

$$N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

إذا كان ضغط الغاز NO_2 2 atm ، الغاز O_2 1 atm ، الغاز N_2 0.2 atm

الحل :

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2}) \times (P_{O_2})^2} = \frac{(2)^2}{0.2 \times 1^2} = 20$$

∴ ثابت الاتزان = 20

من جملة المشاهدات السابقة وغيرها استطاع العالم الفرنسى "Le Chatelier" أن يضع قاعدة تعرف باسمه وهى تصف تأثير العوامل المختلفة من تركيز وحرارة وضغط على الأنظمة المتزنة .

قاعدة لوشاتلييه : Le Chatelier Principle

إذا حدث تغير فى أحد العوامل المؤثرة على نظام فى حالة اتزان مثل التركيز ، الضغط ، درجة الحرارة فإن النظام ينشط فى الاتجاه الذي يقلل أو يلغى تأثير هذا التغير .

(٥) تأثير العوامل الحفازة :

علمت مما سبق أن التفاعلات البطيئة تحتاج إلى تسخين لكى تسير بمعدل أسرع ولكن إذا كنا بصدد تطبيق هذه التفاعلات فى الصناعة فإن تكاليف الطاقة اللازمة للتسخين لإحداث هذه التفاعلات ستكون عالية مما يؤدى إلى رفع أسعار السلع المنتجة لتحميل تكاليف الطاقة على أسعارها .

ومن هنا يبرز دور الكيميائى فى المصنع الذى يتضمن البحث عن أفضل السبل لزيادة الانتاج وتحسينه بأقل التكاليف ، وقد وجد أن معظم التفاعلات البطيئة يمكن إسراعها باستعمال مواد تزيد من معدلها دون الحاجة لزيادة درجة الحرارة ، وتعرف هذه المواد بالعوامل الحفازة Catalysts .

ويعرف العامل الحفاز بأنه مادة يلزم منها القليل لتغير معدل التفاعل الكيميائى دون أن تتغير أو تغير من وضع الاتزان .

ويقوم العامل الحفاز بتقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل فهو يسرع التفاعل العكسى والطردى في نفس الوقت .

وتستخدم الحفازات فى أكثر من 90% من العمليات الصناعية مثل صناعة الأسمدة والبتروكيماويات والأغذية . وتوضع فى المحولات الحفزية المستخدمة فى شكمانات السيارات لتحويل غازات الاحتراق الملوثة للجو إلى نواتج آمنة والحفازات هى عناصر فلزية أو أكاسيدها أو مركباتها. وتعمل الانزيمات (وهى جزيئات من البروتين تتكون فى الخلايا الحية) كعوامل حفز للعديد من العمليات البيولوجية والصناعية .

(٦) تأثير الضوء :

تتأثر بعض التفاعلات الكيميائية بالضوء ويعتبر التمثيل الضوئى مثالاً لذلك حيث يقوم الكلوروفيل فى النبات بامتصاص الضوء وتكوين الكربوهيدرات فى وجود ثانى أكسيد الكربون والماء. كما أن أفلام التصوير تحتوى على بروميد فضة فى طبقة جيلاتينية وعندما يسقط الضوء عليها فإنه يعمل على أكتساب أيون الفضة الموجب لإلكترون من أيون البروميد السالب ليتحول إلى فضة ويمتص البروم المتكون فى الطبقة الجيلاتينية وكلما زادت شدة الضوء زادت كمية الفضة المتكونة .

$$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag^{\circ}$$

الاتزان الأيونى

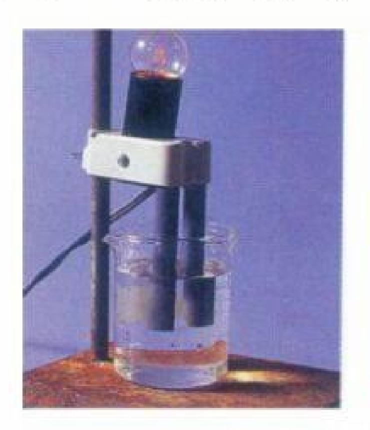
تطبيقات قانون فعل الكتلة على حالات الاتزان الأيونى :

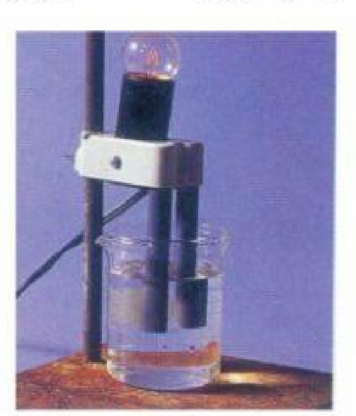
أولاً : المحاليل الإلكتروليتية :

هناك مواد صلبة متأينة تماماً مثل كلوريد الصوديوم وعند ذوبان مثل هذه المواد فى الماء فإنها تتفكك إلى أيوناتها الموجبة والسالبة ومحاليل هذه المواد موصلة جيدة للتيار الكهربى . وتعرف هذه المواد بالمركبات الأيونية حيث وترتبط أيوناتها الموجبة والسالبة بقوى الجذب الإلكتروستاتيكية .

أما المركبات التساهمية فتكون الروابط بين ذراتها تساهمية مثل غاز كلوريد الهيدروجين الجاف وحمض الخليك النقى . وفى وجود الماء تتأين هاتان المادتان . غير أن غاز كلوريد الهيدروجين يكون تأينه 100٪ تقريباً بينما حمض الخليك يكون تأينه محدوداً جداً . ويمكن الاستدلال على ما سبق بإجراء التجارب التالية :

تجربة (١) : اختبر التوصيل الكهربى لحمض الخليك النقى (الثلجى) وغاز كلوريد الهيدروجين الذائب فى البنزين باستخدام الجهاز المبين بالشكل (٣ - ٥) . تشاهد أن المصباح لا يضئ فى كلتا الحالتين مما يدل على أن كلا المحلولين لا يحتوى على أيونات تعمل على توصيل التيار .





شكل (٣ - ٥)

تجربة (٢) : أذب 0.1 mol من غاز كلوريد الهيدروجين فى 1 L من الماء وبالمثل أذب 0.1 mol من حمض الخليك النقى فى 1 L من الماء وبذلك يكون لديك محلولان متساويان فى التركيز من حمض الخليك وحمض الهيدروكلوريك . اختبر التوصيل الكهربى لهذين المحلولين

تشاهد أن المصباح يضئ بشدة مع حمض الهيدروكلوريك ويضئ إضاءة خافتة مع حمض الخليك مما يدل على أن الأول يحتوى على وفرة من الأيونات بخلاف الثانى .

تجربة (٣) : اختبر تأثير تخفيف كلا المحلولين السابقين على توصيل التيار الكهربى (شدة إضاءة المصباح) وذلك بتخفيفهما إلى 0.01 mol/L - 0.001mol/L . ولاحظ ما يحدث .

تلاحظ أن شدة إضاءة المصباح لا تتأثر بتخفيف حمض الهيدروكلوريك بينما تزداد بتخفيف حمض الخليك .

الاستنتاج : نستنتج من جملة التجارب السابقة :

أن المركبات التساهمية مثل غاز كلوريد الهيدروجين الجاف وحمض الخليك (الأسيتيك) النقى تتأين فى وجود الماء ويكون تأين كلوريد الهيدروجين تأينًا تامًا بينما تأين حمض الخليك (الاسيتيك) محدودًا جدًا ، وهذا يعكس التوصيل الجيد لمحلول الحمض الأول للتيار الكهربى ويكون التوصيل الردئ لمحلول الحمض الثانى . ولذلك لا يتأثر تأين حمض الهيدروكلوريك بالتخفيف بينما يزداد تأين حمض الخليك بالتخفيف دلالة على وجود جزيئات من الحمض لم تتأين .

وعلى ضوء المشاهدات السابقة يمكن تمثيل تأين كلا من الحامضين كما يلى :

$$HC\ell_{(g)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + C\ell^-_{(aq)}$$

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

والجدول التالى يبين قيم ثابت التأين لبعض الأحماض الضعيفة .

وترتب الأحماض الضعيفة تنازليا تبعا لتناقص قوتها بدلالة ثابت تأينها (Ka)

اسم الحمض	الصيغة الجزيئية	ثابت التأين (Ka)
حمض الكبريتوز	H_2SO_3	1.7×10^{-2}
حمض الهيدروفلوريك	HF	6.7×10^{-4}
حمض النيتروز	HNO_2	5.1×10^{-4}
حمض الخليك (الأسيتيك)	CH_3COOH	1.8×10^{-5}
حمض الكربونيك	H_2CO_3	4.4×10^{-7}
حمض البوريك	H_3BO_3	5.8×10^{-10}

(الجدول للإطلاع فقط)



أيون الهيدرونيوم :

لا يوجد أيون الهيدروجين (البروتون) الناتج من تأين الأحماض فى محاليلها المائية منفرداً ولكنه ينجذب إلى زوج الالكترونات الحر الموجود على ذرة أكسجين أحد جزيئات الماء ويرتبط مع جزئ الماء برابطة تناسقية ويعرف هذا البروتون بالبروتون المماه Hydrated أو أيون الهيدرونيوم ويرمز له بالرمز H_3O^+ .

$$HC\ell_{(g)} + H_2O_{(\ell)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + C\ell^-_{(aq)}$$

ويمكن بلورة المفاهيم السابقة كما يلى :

التأين : هو عملية تحول جزيئات غير متأينة إلى أيونات .

التأين التام : هو عملية تحول كل الجزيئات غير المتأينة إلى أيونات، وتحدث فى الإلكتروليتات القوية

التأين الضعيف : هو عملية تحول جزء ضئيل من الجزيئات غير المتأينة إلى أيونات ويحدث فى الإلكتروليتات الضعيفة. وتوجد فى المحلول باستمرار حالتان متعاكستان هما تفكك الجزيئات إلى أيونات واتحاد الأيونات لتكوين جزيئات فتنشأ حالة اتزان بين الأيونات والجزيئات غير المفككة ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة

($\propto$)

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

مادة إلكتروليتية ضعيفة   أيونات حرة

ويعرف هذا النوع من الاتزان بالاتزان الأيونى :

> **الاتزان الأيونى:** ينشأ هذا النوع من الاتزان فى محاليل الالكتروليتات الضعيفة بين جزيئاتها والأيونات الناتجة عنها .

ولا يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة على محاليل الإلكتروليتات القوية لأن محاليلها تامة التأين. وقد تمكن «استفالد» عام 1988 من إيجاد العلاقة بين درجة التفكك أو التأين ألفا ($\propto$) والتركيز (C) mol/L لمحاليل الإلكتروليتات الضعيفة.

إثبات قانون استفالد Ostwald :

نفرض أن لدينا مولاً واحداً من حمضاً ضعيفاً أحادى البروتون صيغته الإفتراضية HA. عند إذابته فى الماء يتفكك عدد من جزيئاته تبعاً للمعادلة :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا النظام المتزن فإن :

$$Ka = \frac{[H^+]\ [A^-]}{[HA]}$$

حيث تمثل $[H^+]$ ، $[A^-]$ ، $[HA]$ تركيزات كل من الأيونات الناتجة وجزيئات الحمض غير المتأينة عند حالة الاتزان Ka وهو ثابت تأين أو تفكك الحمض. فإذا افترضنا أن مولاً واحدًا من الحمض الضعيف (HA) قد أذيب فى (V) لتر من المحلول فعند الاتزان تكون :

$$\text{درجة التفكك} = \frac{\text{عدد المولات المتفككة}}{\text{عدد المولات الكلية قبل التفكك}}$$

فإذا كانت عدد المولات المتفككة (α) مول يكون عدد المولات غير المتفككة من HA = $(1-\alpha)$ مول وعدد مولات كل من H^+ و A^- الناتجة = α مول .

$$\text{وحيث أن التركيز } (C) = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر } (V)}$$

تكون تركيزات المواد عند الاتزان بالمول لتر هى :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$\frac{(1-\alpha)}{V} \qquad \frac{\alpha}{V} \quad \frac{\alpha}{V}$$

وبالتعويض فى معادلة قانون فعل الكتلة فإن :

$$Ka = \frac{\left[\frac{\alpha}{V}\right]\left[\frac{\alpha}{V}\right]}{\left[\frac{1-\alpha}{V}\right]} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

وتعرف هذه العلاقة **بقانون استفالد للتخفيف** وهو يبين العلاقة الكمية بين درجة التأين (α) ودرجة التخفيف ويتضح منها :

«أنه عند ثبوت درجة الحرارة فإن درجة التأين (α) تزداد بزيادة التخفيف»(لتظل قيمة Ka ثابتة)، وفى حالة الالكتروليتات الضعيفة فإن درجة التأين (α) تكون صغيرة بحيث يمكن إهمالها وعليه فإن القيمة ($1-\alpha$) يمكن اعتبارها تساوى الواحد تقريباً وتصبح العلاقة :

$$Ka = \frac{\alpha^2}{V}$$

وحيث أن تركيز الحمض الضعيف $(C_a) = \frac{1}{V}$ mol/L

فيمكن كتابة المعادلة السابقة على النحو التالى:

$$K = \alpha^2 \times C_a \qquad \therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$$

أى كلما زاد التخفيف (قل التركيز) زادت درجة التفكك والعكس صحيح .

مثال : احسب درجة التفكك فى محلول 0.1 mol/L من حمض الهيدروسيانيك HCN عند 25°C علماً بأن ثابت تأين الحمض $K_a = 7.2 \times 10^{-10}$

الحل :

$$HCN_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$$

بتطبيق قانون (استفالد)

$$Ka = \alpha^2 \times C_a$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{7.2 \times 10^{-10}}{0.1}} = 8.5 \times 10^{-5}$$

حساب تركيز أيون الهيدرونيوم للأحماض الضعيفة :

عندما يتفكك حمض ضعيف مثل حمض الخليك (تركيزه C_a) فى الماء حسب المعادلة :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

فإن ثابت التفكك لهذا التفاعل $Ka = \dfrac{[CH_3COO^-]\ [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} =$

ومن المعادلة السابقة فإن مقدار ما ينتج من أيونات الخلات CH_3COO^- يساوى مقدار ما ينتج من أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ :

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$$

وبذلك فإن قيمة ثابت الاتزان :

$$Ka = \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3COOH]}$$

ونظرًا لأن الحمض ضعيف فإن ما يتفكك منه مقدار ضئيل (α) يمكن إهماله ومن ذلك فإن تركيز حمض الخليك عند الاتزان (C_a-α) = تركيز حمض الخليك الأصلى (C)

وبالتعويض فى قانون ثابت الاتزان :

$$Ka = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{C_a \times Ka}$$

مثال :

احسب تركيز أيون الهيدرونيوم فى محلول 0.1mol/L حمض خليك عند 25°C

علمًا بأن ثابت تأين الحمض 1.8×10^{-5} .



الحل :

$$[H_3O^+] = \sqrt{Ca \times Ka}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0.1 \times 1.8 \times 10^{-5}} = 1.342 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

حساب تركيز أيون الهيدروكسيل للقواعد الضعيفة :

القواعد التى تتأين فى المحلول المائى جزئيًا تسمى قواعد ضعيفة ويمكن حساب تركيز أيون الهيدروكسيل بنفس طريقة حساب تركيز أيون الهيدرونيوم السابق ذكرها وعلى سبيل المثال فإن النشادر من القواعد الضعيفة وعندما تذاب فى الماء يحدث التفاعل المتزن التالى :

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\ [OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

وتبين معادلة التأين السابقة تكوين مول واحد من كل من أيونى NH_4^+ والهيدروكسيل .

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[NH_3]}$$

ونظراً لأن ثابت تفكك النشادر صغير فإن جزءاً قليلاً جداً منه يتفكك وعند الاتزان فإن تركيز الامونيا المتبقية $[NH_3]$ يساوى تركيز الأمونيا الأصلية (C_b).

$$[OH^-] = \sqrt{C_b \times K_b} \quad , \quad K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$$

ثانياً : تأين الماء :

الماء النقى الكتروليت ضعيف يوصل التيار الكهربى توصيلاً ضعيفًا ويعبر عن تأينه بالاتزان التالى :

$$2H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

وللتبسيط يمكن كتابة المعادلة السابقة كالتالى :

$$H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

ويعبر عن ثابت الاتزان كما يلى :

$$K_W = \frac{[H^+]\ [OH^-]}{[H_2O]} = 10^{-14}$$

ونظرًا لأن مقدار ما يتأين من الماء لا يذكر كما يتضح من قيمة ثابت الاتزان فإن تركيز الماء غير المتأين يعتبر مقدارًا ثابتًا ومن ثم يؤول التعبير السابق إلى العلاقة التالية بعد إهمال تركيز الماء غير المتأين والذى يعتبر ثابت فى ثابت الاتزان .

$$K_w = [H^+]\ [OH^-] = 10^{-14}$$

وحيث إن الماء النقى متعادل التأثير على عباد الشمس فيكون تركيز أيون الهيدروجين المسئول عن الحموضة مساويًا لتركيز أيون الهيدروكسيل المسئول عن القلوية ولذلك فإن :

$$K_w = [10^{-7}]\ [10^{-7}] = 10^{-14}$$

الحاصل الأيونى للماء (K_W) :

يعرف حاصل ضرب تركيزى أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل الناتجين من تأين الماء بالحاصل الأيونى للماء ويساوى 1×10^{-14} وهو مقدار ثابت فإذا زاد تركيز أيون الهيدروجين قل تركيز أيون الهيدروكسيل بنفس المقدار وإذا عرف تركيز أحد الأيونين أمكن معرفة تركيز الآخر.

الأس (الرقم) الهيدروجينى pH Value :

هو اللوغاريتم السالب (للأساس 10) لتركيز أيون الهيدروجين أى = $-\log\ [H^+]$

$$pH = -\log\ [H_3O^+]$$

الحرف (p) يعنى (- log)

وهو أسلوب للتعبير عن درجة الحموضة أو القاعدية للمحاليل المائية فإذا رجعنا لمعادلة الحاصل الأيونى للماء وبأخذ اللوغاريتم السالب لهذه المعادلة فإنها تصبح :

$$-\log K_w = (-\log [H^+]) + (-\log [OH^-]) = -\log 10^{-14}$$

وباستبدال القيمة (log -) بالحرف (p) فإن المعادلة تصبح :

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

فالمحلول المتعادل يكون قيمة الرقم الهيدروجينى له $pH = 7$ وقيم الرقم الهيدروكسيلى له $pOH = 7$ ، والمحلول ذو الرقم الهيدروجينى $pH = 5$ مثلا يكون الرقم الهيدروكسيلى له $pOH = 9$ والمحلول ذو الرقم الهيدروجينى $pH = 8$ يكون الرقم الهيدروكسيلى له $pOH = 6$ وعليه فإن المحاليل الحامضية يكون قيمة الرقم الهيدروجينى لها $pH<7$ والرقم الهيدروكسيلى لها $pOH>7$ ، أما المحاليل القاعدية يكون قيمة الرقم الهيدروجينى $pH>7$ والرقم الهيدروكسيلى $pOH<7$



ويبين الجدول التالى الرقم الهيدروجينى لبعض المحاليل :

المـــادة	الرقم الهيدروجينى
محلول 1mol/L حمض هيدروكلوريك	Zero
محلول 0.1mol/L حمض هيدروكلوريك	1
العصير المعدى	1.8 - 1.6
عصير الليمون	2.3
الخل	2.9
عصير البرتقال	3.5
عصير العنب	4.0
عصير الطماطم	4.2
القهوة	5.0
ماء المطر	6.2
اللبن	6.6 - 6.3
البول	7 - 5.5
الماء النقى	7
اللعاب	7.4 - 6.2
الدم	7.45 - 7.35
ماء البحر	8.4
العصارة المرارية	8.6 - 7.8
مستحلب المانيزيا	10.5
محلول 0.1mol/L من الأمونيا	11.0
صودا الغسيل	12.0
محلول 0.1mol/L هيدروكسيد صوديوم	13.0
محلول 1mol/L هيدركسيد صوديوم	14.0



للإيضاح فقط .




جهاز قياس الرقم الهيدروجينى
(pH meter)

شكل (٣ - ٦)

ثالثاً : التحلل المائى للأملاح (التميؤ) Hydrolysis :

تجربة : أحضر أربع أنابيب اختبار وضع فى الأولى محلول كربونات الصوديوم وفى الثانية محلول كلوريد الامونيوم وفى الثالثة محلول اسيتات (خلات) الأمونيوم وفى الرابعة محلول كلوريد الصوديوم واكشف عن المحاليل الأربعة بورق عباد الشمس وتأكد من صحة البيانات الموضحة فى الجدول التالى.

تجـربـة	المشاهـدة	الاستنتاج
١- تأثير محلول Na_2CO_3	تزرق ورقة عباد الشمس	المحلول قاعدى
٢- تأثير محلول NH_4Cl	تحمر ورقة عباد الشمس	المحلول حمضى
٣- تأثير محلول CH_3COONH_4	لا تتأثر	المحلول متعادل
٤- تأثير محلول $NaCl$	لا تتأثر	المحلول متعادل

ويمكن تفسير نتائج الجدول السابق كما يلى :

١- التحلل المائى لملح كربونات الصوديوم (ملح مشتق من حمض ضعيف مع قاعدة قوية) :

يتأين الماء كالكتروليت ضعيف ليعطى أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل وعند إذابة كربونات الصوديوم فإنها تتفكك إلى أيونات صوديوم وأيونات كربونات :

$$2\,H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons 2H^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

$$Na_2CO_{3(s)} \rightleftharpoons CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 2Na^+_{(aq)}$$

$$Na_2CO_{3(s)} + 2\,H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)} + 2\,Na^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

ويلاحظ من التفاعل تكون حمض الكربونيك وأيونات كل من الصوديوم والهيدروكسيل ويرجع عدم تكوين هيدروكسيد الصوديوم إلى أنه الكتروليت قوى والمعروف أن الالكتروليتات القوية تكون تامة التأين ، أما تكون حمض الكربونيك فيعزى إلى اتحاد

أيونات الهيدروجين الناتجة من تأين الماء مع أيونات الكربونات فى المحلول وتعطى حمض الكربونيك ضعيف التأين ، وينشأ عن ذلك سحب مستمر لأيونات الهيدروجين من اتزان تأين الماء فيختل الاتزان ، ولكى يسترجع ثانية فإنه تبعًا لقاعدة لوشاتلييه تتأين جزيئات أخرى من الماء لتعوض النقص فى تركيز أيونات الهيدروجين الأمر الذى يترتب عليه تراكم أو زيادة تركيز أيونات الهيدروكسيل ويصبح تركيزها أكبر من تركيز أيونات الهيدروجين وعلى ذلك يكون الرقم الهيدروجينى $PH > 7$ ويكون محلول كربونات الصوديوم قلوياً .

٢- التحلل المائى لملح كلوريد الأمونيوم (ملح مشتق من حمض قوى مع قاعدة ضعيفة) :

يمكن تمثيل ذوبان كلوريد الأمونيوم فى الماء بالمعادلات التالية :

$$H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$NH_4Cl_{(s)} \rightleftharpoons Cl^-_{(aq)} + NH^+_{4(aq)}$$

$$NH_4Cl_{(s)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + NH_4OH_{(aq)}$$

يتضح من التفاعل أنه ينتج من ذوبان كلوريد الأمونيوم فى الماء أيونات الهيدروجين وأيونات الكلوريد وهيدروكسيد الأمونيوم. ولا يتكون حمض الهيدروكلوريك لأنه الكتروليت قوى فيكون تام التأين (Cl^-, H^+) أى أن وجود أيونات الكلوريد لا تؤثر فى اتزان الماء أما أيونات الأمونيوم فهى تتفاعل مع أيونات الهيدروكسيل الناتجة من تأين الماء لتعطى هيدروكسيد الأمونيوم وهو الكتروليت ضعيف التأين ونتيجة لسحب أيونات الهيدروكسيل من اتزان تأين الماء يختل الاتزان ، ولكى يسترجع ثانية فإنه تبعًا لقاعدة لوشاتلييه تتأين جزيئات أخرى من الماء لتعوض النقص فى أيونات الهيدروكسيل ، وبذلك تتراكم أيونات الهيدروجين ويصبح تركيزها أكبر من تركيز أيونات الهيدروكسيل وبذلك يصبح المحلول حامضيًا.

٣- التحلل المائى لملح أسيتات(خلات) الأمونيوم (ملح مشتق من حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة):

يمكن تمثيل ذوبان أسيتات الأمونيوم فى الماء بالمعادلات الآتية :

$$H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$
$$CH_3COONH_{4(s)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + NH^+_{4(aq)}$$
$$CH_3COONH_{4(s)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + NH_4OH_{(aq)}$$

وفى هذه الحالة يتكون حمض الخليك وهيدروكسيد الأمونيوم وكلاهما الكتروليت ضعيف مما يعنى أن تركيز أيونات الهيدروجين القليل الناتج من تأين الحمض الضعيف يكافئ تركيز أيونات الهيدروكسيل القليل الناتج من تأين القلوى الضعيف فيكون المحلول متعادلاً .

٤- التحلل المائى لملح كلوريد الصوديوم (ملح مشتق من حمض قوى مع قاعدة قوية) :

يمكن تمثيل ذوبان كلوريد الصوديوم فى الماء بالمعادلات الآتية :

$$H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$
$$NaC\ell_{(s)} \longrightarrow C\ell^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$
$$NaC\ell_{(s)} + H_2O_{(\ell)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} + C\ell^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

وفى هذه الحالة لا يتكون حمض الهيدروكلوريك القوى والتام التأين وهيدروكسيد الصوديوم القلوى القوى والتام التأين ، لذا تبقى أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل الناتجين من تأين الماء كما هى ويكون المحلول متعادلاً.

مما سبق يمكن أن نستنتج أن **التميؤ هو عكس التعادل فعند ذوبان الملح فى الماء ينتج الحمض والقلوى المشتق منهما الملح وتعتمد الخاصية الحامضية والقاعدية لمحلول الملح على قوة كل من الحمض والقلوى الناتجين من ذوبان الملح فى الماء .**

رابعًا : حاصل الإذابة :

لكل ملح صلب حد معين للذوبان فى الماء عند درجة حرارة معينة، وعند الوصول إلى هذا الحد تصبح المادة المذابة فى حالة اتزان ديناميكى مع المادة غير المذابة، ويوصف المحلول حينئذ بالمحلول المشبع.

ومدى ذوبانية الأملاح الصلبة فى الماء واسع جداً، فذوبانية نيترات البوتاسيوم KNO_3 فى الماء تساوى 31.6g/100g عند 20°C، بينما ذوبانية كلوريد الفضة $AgC\ell$ فى الماء عند نفس الدرجة

تساوى 0.0016g/100g ويُعرف تركيز المحلول المشبع من الملح شحيح الذوبان عند درجة حرارة معينة بدرجة الذوبان

فإذا أخذت كمية من بروميد الرصاص $PbBr_2II$ ورُجت فى الماء، فإن كمية ضئيلة جدا سوف تذوب ويتأين جزء منها وفقاً للمعادلة الآتية :

$$PbBr_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)}$$

ثم يطبق عليها قانون فعل الكتلة.

فإن ثابت الاتزان :

$$K_{sp} = \frac{[Pb^{2+}][Br^{-}]^2}{[PbBr_2]}$$

وحيث أن تركيز $PbBr_2$ الصلب يظل ثابتًا تقريبًا فإن :

$$K_{sp} = [Pb^{2+}]\ [Br^{-}]^2$$

يعرف K_{sp} بحاصل الإذابة Solubility product وحاصل الإذابة لأى مركب أيونى شحيح الذوبان هوحاصل ضرب تركيز أيوناته مقدرة بالمول/لتر مرفوع كل منهـا لأس يساوى عـدد مولات الأيونات والتى توجد فى حالة اتزان مع محلولها المشبع .

مثال : احسب قيمة حاصل الإذابة لملح كبريتات الفضة Ag_2SO_4 علما بأن درجة ذوبانه فى الماء عند درجة حرارة معينة يساوى

الحـل :

$Ag_2SO_{4(s)}$	$\rightleftharpoons$	$2Ag^{+}_{(aq)}$	+	$SO^{2-}_{4(aq)}$
1mol		2mol		1mol
1.4×10^{-2} mol/L		$2 \times 1.4 \times 10^{-2}$ mol/L		1.4×10^{-2} mol/L

$$K_{sp} = [Ag+]^2\ [SO^{2-}]$$

$$K_{sp} = [2 \times 1.4 \times 10^{-2}]^2\ [1.4 \times 10^{-2}] = 1.0976 \times 10^{-5}$$

التقويم

السؤال الأول :

عرف ما يأتى :

١- الاتزان الكيميائى .
٢- ضغط بخار الماء المشبع فى الجو .
٣- التفاعلات التامة .
٤- التفاعلات الانعكاسية .
٥- معدل التفاعل .
٦- العامل الحفاز .
٧- قانون فعل الكتلة .
٨- قاعدة لوشاتلييه.
٩- حاصل الإذابة .
١٠- الحاصل الأيونى للماء .
١١- الأس الهيدروجينى
١٢- قانون استفالد .

السؤال الثانى :

ضع حرف (ع) أمام التفاعلات الانعكاسية وحرف (م) أمام التفاعلات التامة :

أ- $NaOH + HCl_{(aq.)} = NaCl_{(aq.)} + H_2O_{(aq.)}$

ب- $2AgNO_{3(aq.)} + BaCl_{2(aq.)} = 2AgCl_{(s)} + Ba(NO_3)_{2(aq.)}$

جـ- $2Cu(NO_3)_{2(s)} = 2CuO_{(s)} + 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$

د- فى إناء مغلق $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)}$

السؤال الثالث :

اكتب فيما يلى :

أ- معدل التفاعل الكيميائى والعوامل التى تؤثر عليه .

ب- التفاعل المتزن والعوامل التى تؤثر عليه .

السؤال الرابع :

كيف يؤثر كل تغير من التغيرات الآتية على تركيز الهيدروجين فى النظام المتزن التالى:

$$H_{2\,(g)} + CO_{2\,(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + CO_{(g)} \quad , \quad \Delta H = 41.1\ KJ$$

أ- إضافة المزيد من غاز ثانى أكسيد الكربون .

ب- إضافة المزيد من بخار الماء .

ج- إضافة عامل حفاز .



د- زيادة درجة الحرارة .

هـ- تقليل حجم الوعاء .

السؤال الخامس :

فى أى من التفاعلات الآتية تتوقع زيادة نسبة التفكك مع زيادة درجة الحرارة :

$$NO_{(g)} \rightleftharpoons 1/2\ N_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2(g)}\ ;\ \Delta H = (-)$$

$$SO_{3\,(g)} \rightleftharpoons SO_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2(g)}\ ;\ \Delta H = (+)$$

$$N_2H_{4\,(g)} \rightleftharpoons N_{2\,(g)} + 2\ H_{2(g)}\ ;\ \Delta H = (-)$$

السؤال السادس :

ما المحاليل الحمضية والقاعدية والمتعادلة فيما يلى :

أ - محلول pH له = 3.5 .

ب- محلول pH له = 7.0 .

جـ- محلول pH له = 4.0 .

د- محلول pH له = 12.0 .

السؤال السابع :

أكتب المصطلح العلمى الذى تدل عليه كل من العبارات الآتية :

أ- التفاعلات التى تسير فى كلا الاتجاهين الطردى والعكسى وتكون المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل موجودة باستمرار فى حيز التفاعل (.....................) .

ب- مقدار التغير فى تركيز المواد المتفاعلة فى وحدة الزمن (.....................) .

جـ- عند ثبوت درجة الحرارة تتناسب سرعة التفاعل الكيميائى تناسباً طردياً مع حاصل ضرب التركيزات الجزيئية لمواد التفاعل (.....................) .

د- إذا حدث تغير فى أحد العوامل المؤثرة على نظام فى حالة اتزان مثل الضغط أو التركيز أو درجة الحرارة فإن النظام ينشط فى الاتجاه الذى يقلل أو يلغى هذا التغير (.....................) .

السؤال الثامن :

اذكر تجربة عملية لإثبات :

أ- تأثير التركيز على معدل التفاعل .

ب - تأثير درجة الحرارة على سرعة تفاعل متزن .

السؤال التاسع :

احسب قيمة ثابت الاتزان للتفاعل :

$$N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2\,(g)$$

عندما تكون التركيزات عند الاتزان $[N_2O_4] = 0.213\,mol/L$ ، $[NO_2] = 0.213\,mol/L$.

السؤال العاشر :

ما نسبة تأين محلول 0.13mol/L من حمض الخليك .

(ثابت تأين حمض الخليك 1.8×10^{-5}) .

السؤال الحادى عشر :

أى المواد الآتية تكون محاليلها المائية حامضية أو قاعدية أو متعادلة :

$(NH_4)_2CO_3$, KCl , NH_4NO_3 , $FeCl_3$

السؤال الثانى عشر :

اكتب معادلة ثابت الاتزان (Kc) للتفاعلات الآتية :

$$CO\,(g) + H_2O\,(g) \rightleftharpoons CO_2\,(g) + H_2\,(g)$$

$$4\,NH_3\,(g) + 3\,O_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,N_2\,(g) + 6\,H_2O\,(g)$$

السؤال الثالث عشر :

إذا كانت درجة تأين حمض عضوى ضعيف أحادى البروتون تساوى %3 فى محلول تركيزه 0.2 mol/L . احسب ثابت التأين (Ka) لهذا الحمض .

السؤال الرابع عشر :

للتفاعل الآتى قيمتان لثابت الاتزان عند درجتى حرارة مختلفتين :

$$H_{2\,(g)} + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g) \qquad Kc = 67 \text{ at } 850^{\circ}C$$

$$H_{2\,(g)} + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g) \qquad Kc = 50 \text{ at } 448^{\circ}C$$

هل التفاعل طارد أم ماص للحرارة؟ مع تفسير إجابتك

التفاعل طارد أم ماص للحرارة؟ مع تفسير إجابتك

السؤال الخامس عشر:

إذا علم أن قيمة الحاصل الأيونى للماء $K_w = 1 \times 10^{-14}$ عند 25°C. املء الفراغات فى الجدول الآتى عند هذه الدرجة :

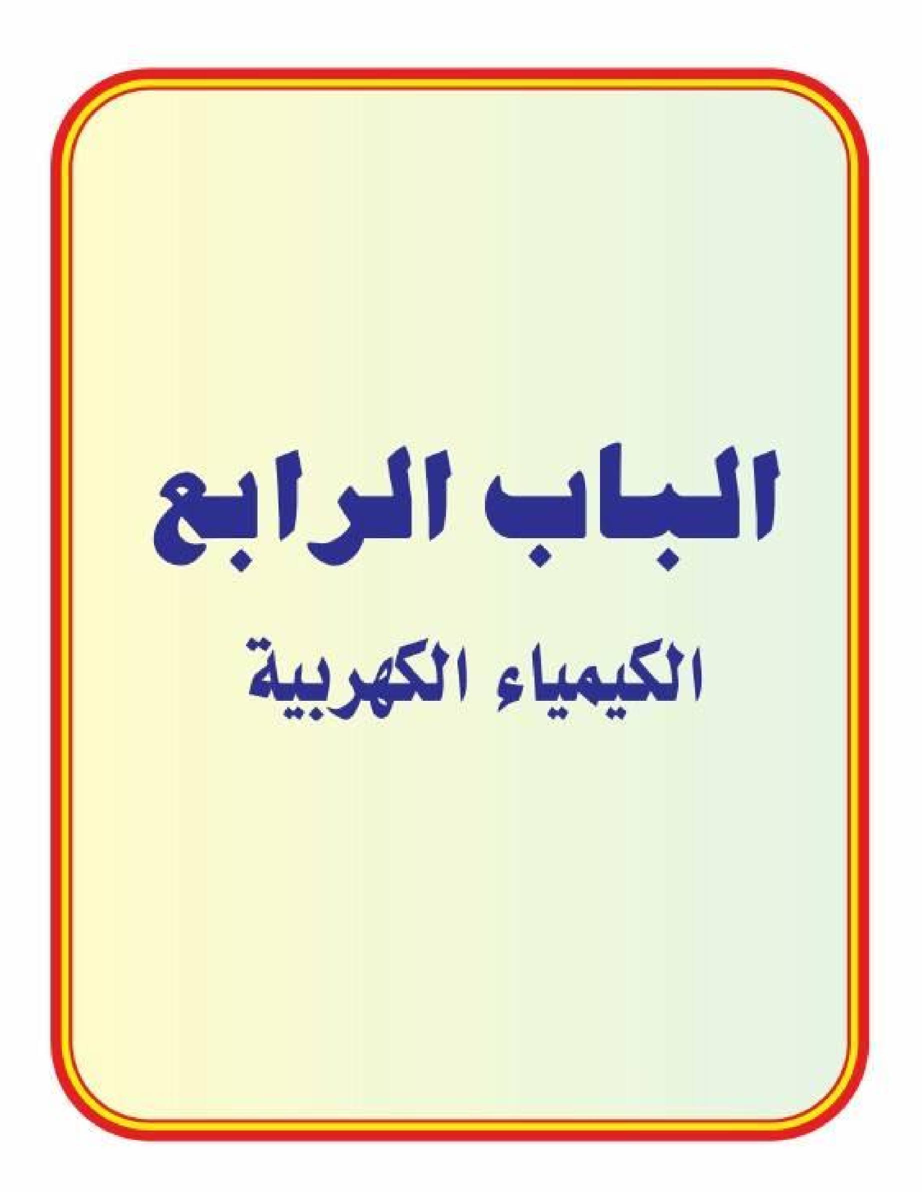
pOH	pH	$[OH^-]$	$[H^+]$
....	....	....	1×10^{-11}
....	....	1×10^{-5}	....
....	6	....	....
12	....	....	....

السؤال السادس عشر:

احسب $[Ba^{2+}]$ فى المحلول المشبع من كبريتات الباريوم $BaSO_4$ ، علماً بأن حاصل إذابته $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$.

السؤال السابع عشر:

إذا كانت درجة ذوبان كلوريد الفضة AgCl هى 10^{-5}mol/L . احسب قيمة حاصل الإذابة .



الباب الرابع

الكيمياء الكهربية

الأهــــداف

في نهاية دراسة الطالب لباب الكيمياء الكهربية ينبغي أن يكون قادرا على أن :

- يفسر التفاعلات التى تحدث فى الخلية الجلفانية ودور القنطرة الملحية.
- يبين المقصود بقطب الهيدروجين القياسى واستخدامه فى قياس جهود الأقطاب القياسية.
- يحسب القوة الدافعة الكهربية للخلية الجلفانية.
- يكتب الرمز الاصطلاحى للخلية الجلفانية.
- يقيس علميا جهود بعض الأقطاب.
- يتعرف أنواع مختلفة من الخلايا الجلفانية.
- يبين كيفية وقاية الحديد من الصدأ والتآكل.
- يحقق قانونا فاراداى عمليا.
- يحسب كمية المادة المترسبة باستخدام قوانين فاراداي.
- يوضح نواتج التحليل الكهربى لمحاليل ومصاهير الأملاح.
- يكتب التفاعلات التى تحدث عند الأقطاب فى الخلايا الإلكتروليتية.
- يميز بين الخلايا الجلفانية والخلايا الإلكتروليتية.
- يتعرف على تطبيقات الخلايا الإلكتروليتية.
- يفسر التفاعلات التى تحدث أثناء تآكل المعادن وعلى رأسها الحديد.
- يقدر دور الكيمياء الكهربية فى خدمة الإنسان.
- يقدر دور العلماء فى تقدم الكيمياء الكهربية.



الكيمياء الكهربية
Electrochemistry



مقدمة:

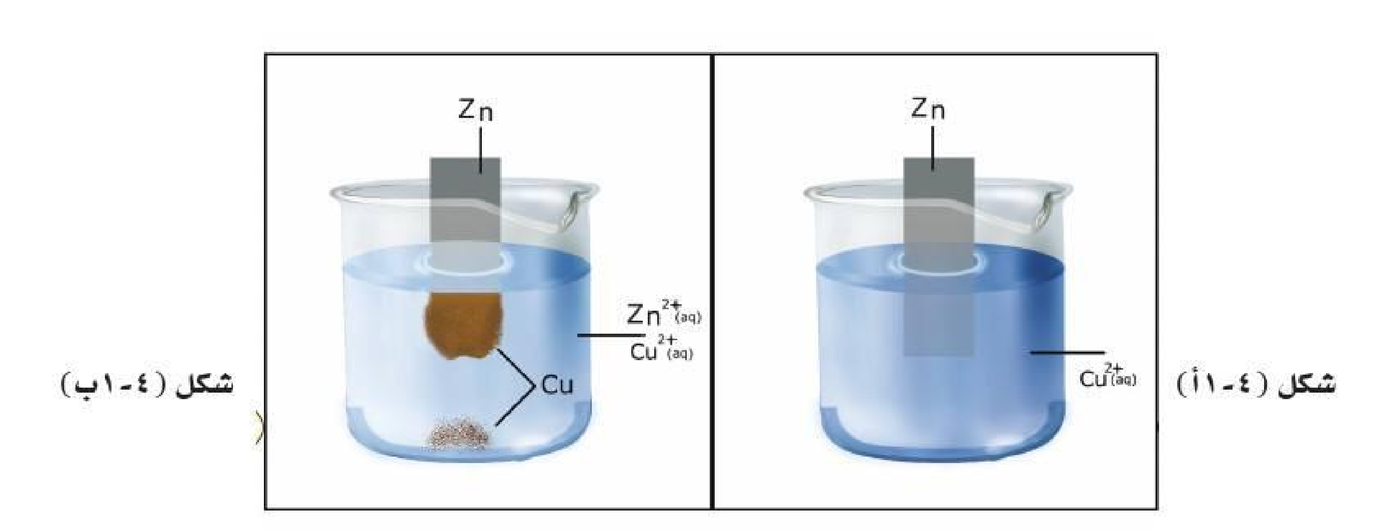
تعتبر الطاقة الكهربية أهم أنواع صور الطاقة وأكثرها صداقة للبيئة، ويهتم علم الكيمياء الكهربية بدراسة التحول المتبادل بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربية من خلال تفاعلات الأكسدة والاختزال وهى التفاعلات التى تنتقل فيها الإلكترونات من أحد المواد المتفاعلة إلى المادة الأخرى الداخلة معها فى تفاعل كيميائي، والتجربة التالية تبين أحد تفاعلات الأكسدة اختزال.

تجربة:

- أغمس صفيحة من الخارصين فى محلول كبريتات النحاس «الزرقاء اللون» كما بالشكل (٤-١أ).

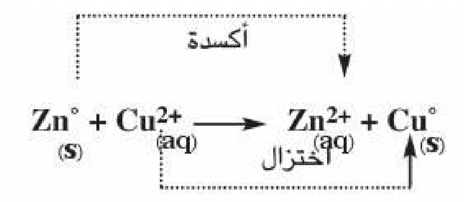
سوف تلاحظ أن فلز النحاس بدأ يترسب على سطح صفيحة الخارصين بينما بدأ فلز الخارصين فى الذوبان فى المحلول كما بالشكل (٤-١ب).

- وإذا استمر ذلك لفترة طويلة سوف تلاحظ أن لون محلول كبريتات النحاس الأزرق قد قل وربما أصبح عديم اللون ويزداد ذوبان الخارصين.



شكل (٤-١ب) شكل (٤-١أ)

إن ما حدث هو تفاعل أكسدة واختزال تلقائى يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية:



$$Zn^{\circ}_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu^{\circ}_{(s)}$$

ويلاحظ أن هذا التفاعل يتكون من نصفى تفاعل:

- تفاعل أكسدة: $Zn^{\circ}_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$

فيه تفقد كل ذرة خارصين (Zn) الكترونين وتتحول إلى أيون خارصين (Zn^{2+}) الذى يترك سطح صفيحة الخارصين وينوب وينتشر فى المحلول.

- تفاعل اختزال: $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow Cu^{\circ}_{(s)}$

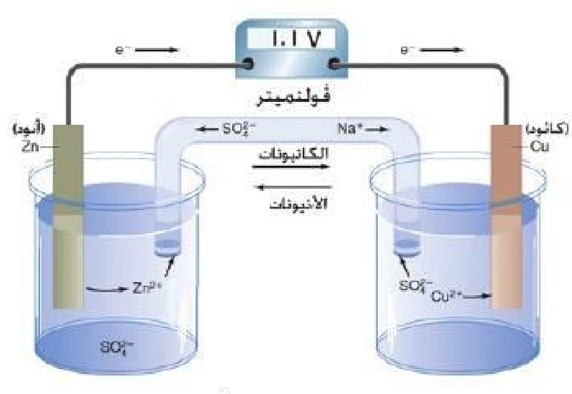
وفيه يكتسب كل أيون نحاس (Cu^{2+}) فى المحلول إلكترونين (القادمين من نصف تفاعل الخارصين) ويتحول إلى فلز النحاس (Cu) الذى يترسب على سطح صفيحة الخارصين.

وقد نجح العلماء فى ترتيب نظام يعرف بالخلايا الجلفانية والتى روعى فيها فصل مكونات نصفى الخلية مع اتصالهما عن طريق قنطرة ملحية والسماح للإلكترونات أن تمر فى سلك بين نصفى الخلية وبذلك يمكن الحصول على تيار كهربى ناتج من تفاعل الأكسدة والاختزال التلقائى الذى يحدث فى الخلية الجلفانية.

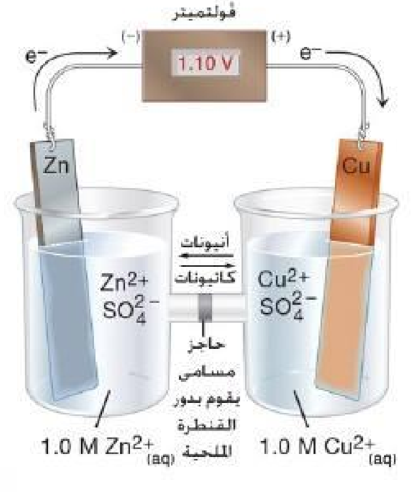
وهناك نوع آخر من الخلايا الكهربية تستخدم فيها طاقة كهربية من مصدر خارجى (بطارية جافة) لإحداث تفاعلات أكسدة واختزال (غير تلقائية) - ويعرف هذا النوع بالخلايا الإلكتروليتية Electrolytic Cells أو خلايا التحليل الكهربى Electrolysis Cells.

أولاً: الخلايا الجلفانية Galvanic cells:

وهى نوع من الخلايا الكهربية التى يمكن الحصول منها على تيار كهربى نتيجة حدوث تفاعل أكسدة - اختزال تلقائى - ومن أمثلتها خلية (دانيال) كالمبنية بشكل (٤-٢):



شكل (٤-٢أ)



شكل (٤-٢ب)

وتتكون هذه الخلية من لوح من فلز النحاس (قطب النحاس) وآخر من فلز الخارصين (قطب الخارصين) كل منهما مغمور فى محلول أحد أملاحه وذلك فى إنائين منفصلين ويوصل بين المحلولين بقنطرة ملحية وكل إناء بما فيه يعرف بنصف خلية - ويعرف لوح النحاس فى هذه الخلية بالمهبط أو الكاثود (Cathode) وهو القطب الموجب فى الخلية بينما يعرف لوح الخارصين بالمصعد أو الأنود (Anode) وهو القطب السالب فى الخلية - أما المحلول الموجود فى كل نصف خلية فيعرف بالإلكتروليت Electrolyte.

وعند توصيل قطبى الخلية بسلك معدنى موصل يحدث مرور تيار كهربي.

ويمكن توضيح تفاعل الأكسدة - الاختزال الحادث فى هذه الخلية فيما يلي:

أ- عند الأنود (Anode):

(أكسدة)

$$Zn^{\circ}_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$

ب- عند الكاثود (Cathode):

(اختزال)

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow Cu^{\circ}_{(s)}\downarrow$$

ويكون التفاعل الكلى الحادث فى الخلية (شكل ٤-٢) هو مجموع تفاعلى نصفى الخلية.

أكسدة

$$Zn^{\circ}_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu^{\circ}_{(s)}$$

اختزال

ويتوقف مرور التيار الكهربى بين نصفى الخلية عندما يذوب كل فلز الخارصين فى نصف خلية الخارصين - أو تنضب أيونات النحاس بسبب ترسبها على هيئة ذرات نحاس (Cu°) فى نصف خلية النحاس.

وقد اتفق على تمثيل الخلية الجلفانية لأى عنصرين برمز اصطلاحى كالمبين بالمثال التالي:

$$Zn^{\circ} \;\Big|\; \underset{(xM)}{Zn^{2+}} \;\Big\|\; \underset{(xM)}{Cu^{2+}} \;\Big|\; Cu^{\circ}$$

حيث يمثل الخط الرأسى المفرد الحد الفاصل بين قطب العنصر والمحلول الإلكتروليتى لأيوناته بينما الخط الرأسى المزدوج فيمثل الحد الفاصل بين المحلولين فى نصفى الخلية (أو القنطرة الملحية).

يلاحظ أن عملية الأكسدة تحدث دائما عند المصعد (الأنود) بينما عملية الاختزال تحدث عند المهبط (الكاثود) فى الخلايا الكهربية بأنواعها.

ما القنطرة الملحية Salt bridge؛ وما أهميتها فى الخلايا الجلفانية؟

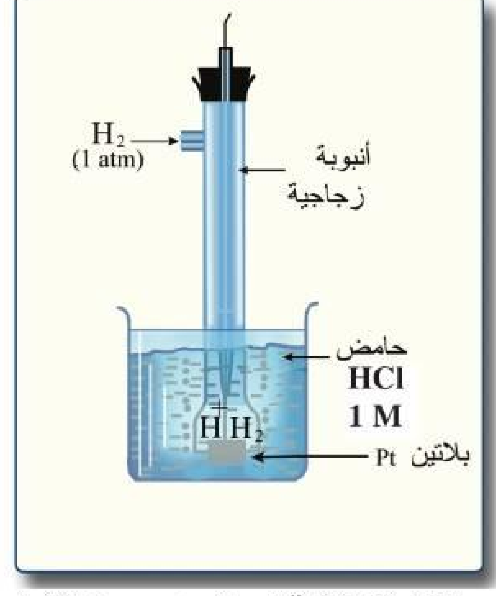
القنطرة الملحية فى الخلايا الجلفانية (مثل خلية دانيال) عبارة عن أنبوبة زجاجية على هيئة حرف U تملأ بمحلول إلكتروليتى (مثل كبريتات الصوديوم Na_2SO_4) لا تتفاعل أيوناته مع أيونات محاليل نصفى الخلية ولا مع مواد أقطاب الخلية الجلفانية وتقوم القنطرة الملحية بالتوصيل بين محلولى نصفى الخلية بطريقة غير مباشرة كما تقوم بمعادلة الأيونات الموجبة والسالبة الزائدة التى تتكون فى محلولى نصفى الخلية نتيجة تفاعل الأكسدة والاختزال فى نصف خلية الخارصين ونصف خلية النحاس على التوالى وغياب القنطرة الملحية فى الخلية الجلفانية يؤدى إلى توقف تفاعل الأكسدة والاختزال وبالتالى يتوقف مرور التيار الكهربى فى السلك الخارجى الموصل بين نصفى الخلية.

قياس جهود الأقطاب Electrode Potentials

لا توجد طريقة مؤكدة ومباشرة لقياس الفرق المطلق فى الجهد الكهربى بين قطب فلز ومحلول أيوناته فى الخلية الجلفانية فى حين أن الفرق بين جهدى قطبى الخلية الجلفانية يمكن قياسه بسهولة. وذلك عن طريق تكوين خلية جلفانية من قطبين أحدهما القطب المراد قياس جهده والآخر قطب قياسى ذو جهد ثابت ومعلوم - ثم قياس القوة الدافعة الكهربية للخلية (جهد الخلية) ومنها يمكن حساب جهد القطب غير المعلوم.

وقد اتفق العلماء على استخدام قطب الهيدروجين القياسى كقطب قياسى يمكن أن تقاس جهود أقطاب العناصر الأخرى بمعلومية جهده الذى يساوى صفر.

ويتكون قطب الهيدروجين القياسى كما هو مبين بالشكل (٤-٣) من صفيحة من البلاتين ($1cm^2$) مغطاة بطبقة أسفنجية من البلاتين الأسود يمرر عليها تيار من غاز الهيدروجين تحت ضغط ثابت مقداره واحد ضغط جوى ومغمور فى محلول واحد مولار (1mol/L) من أى حمض قوى - ويسمى قطب الهيدروجين تحت هذه الظروف بقطب الهيدروجين القياسى (SHE) وجهده = Zero. وبالطبع يتغير جهد هذا القطب عن الصفر بتغير تركيز أيون الهيدروجين فى المحلول أو بتغير الضغط الجزئى للغاز أو كلاهما.



شكل (٤-٣) قطب الهيدروجين القياسي.

ويرمز لنصف خلية الهيدروجين القياسية بالرمز الاصطلاحى ($Pt- H_2(1atm) / 2H^+ (1mol/L)$).

سلسلة الجهود الكهربية للعناصر : The electromotive series

تمكن العلماء من قياس الجهود القطبية القياسية (E°) لأنصاف الخلايا لجميع العناصر الفلزية واللافلزية مقاسة بالنسبة لجهد قطب الهيدروجين القياسى .

وإذا ما رتبت هذه الجهود القياسية ترتيبا تنازليا بالنسبة لجهود الاختزال السالبة وتصاعديا بالنسبة لجهود الاختزال الموجبة بحيث تكون أكبر القيم السالبة فى أعلى السلسلة وأكبر القيم الموجبة فى أسفلها تحصل بذلك على ما يعرف بسلسلة الجهود الكهربية للعناصر . وتوضح سلسلة الجهود الكهربية للعناصر الحقائق التالية :

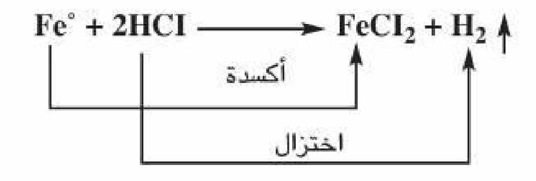
أ- العناصر ذات الجهود الأكثر سالبية والتى تقع عند قمة السلسلة تعتبر عوامل مختزلة قوية - وهى الفلزات التى تتأكسد بسهولة أى أنها تفقد إلكتروناتها بسهولة عندما تدخل فى تفاعل مع أيونات أى عنصر يحتل مكانة أدنى فى سلسلة الجهود الكهربية.

ب- العناصر ذات الجهود الأكثر إيجابية والتى تقع عند النهاية السفلى للسلسلة تعتبر الصورة المتأكسدة لها (أى عندما تكون الفلزات على هيئة أيونات وتكون اللافلزات فى حالتها العنصرية) عوامل مؤكسدة قوية مثل جزيئات غاز الفلور (F_2) . بمعنى أنها ذات قدرة أكبر على إكتساب الالكترونات عندما تدخل فى تفاعل مع أى عنصر يحتل مكانه أعلى فى سلسلة الجهود الكهربية.

جـ- العناصر المتقدمة فى السلسلة تحل محل العناصر التى تليها فى محاليل أملاحها - وكلما زاد البعد فى الترتيب بين عنصرين زادت قدرة العنصر المتقدم (ذو الجهد الأكثر سالبية أو الأقل إيجابية) على طرد العنصر المتأخر (ذو الجهد الأقل سالبية أو الأكثر إيجابية) من مركباته.

د- جميع العناصر التى تقع فوق الهيدروجين فى سلسلة الجهود الكهربية تحل محل أيونات الهيدروجين فى المحاليل الحامضية (أى يتصاعد الهيدروجين)

مثال ذلك تفاعل عنصر الحديد مع حمض الهيدروكلوريك.



وكلما زادت القيمة السالبة للجهد زاد الميل نحو الإحلال محل أيونات الهيدروجين.

أما العناصر ذات الجهود الموجبة أى التى تقع تحت الهيدروجين فى سلسلة الجهود الكهربية فلا يمكن لها أن تحل محل أيونات الهيدروجين فى محاليله.

وتجدر الإشارة هنا إلى أن الجهد القياسى لنصف خلية أى عنصر يأخذ إشارة سالبة أوموجبة ، فإذا كان التفاعل فى نصف خلية الخارصين مثلا عبارة عن عملية اختزال فإن الجهد هنا يعرف بجهد الاختزال القياسى(E°)

$$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn^\circ$$ (عملية اختزال)

وجهد الاختزال(E°) لنصف خلية الخارصين بالنسبة لجهد الهيدروجين القياسى 0.76V -

ولكن جهد التأكسد لهذا العنصر يكون ذو إشارة مخالفة حيث يمثل هنا عملية أكسدة.

$$Zn^\circ \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ = + 0.76\ V$$

وعلى ذلك فإنه يمكن أيضا ترتيب العناصر فى سلسلة الجهود الكهربية تبعا لجهود الأكسدة القياسية تنازليا بالنسبة للجهود الموجبة وتصاعديا بالنسبة للجهود السالبة - كما هو مبين بالجدول صفحة ٨٢

ويمكن حساب القوة الدافعة الكهربية لأى خلية جلفانية وذلك باستخدام جهد الاختزال أو جهد الأكسدة لنصفى الخلية أو كلاهما معا بحيث يكون لجهد الخلية الجلفانية قيمة موجبة دائما .

فجهد الاختزال القياسى لنصف خلية النحاس = 0.34V +

وجهد الأكسدة القياسى لنصف خلية النحاس = 0.34V -

أما جهد الاختزال القياسى لنصف خلية الخارصين = 0.76V -

بينما يكون جهد الأكسدة القياسى لنصف خلية الخارصين = 0.76V +

والقوة الدافعة الكهربية للخلية الجلفانية emf = فرق جهدى الاختزال لنصفى الخلية

$$emf \text{ or } E_{cell} = 0.34 - (-0.76) = 1.1V$$

emf = فرق جهدى الأكسدة لنصفى الخلية

$$emf\ or\ E_{cell} = 0.76 - (-0.34) = 1.1V$$

emf = مجموع جهدى الأكسدة والاختزال لنصفى الخلية

$$emf\ or\ E_{cell} = 0.76 + 0.34 = 1.1V$$

سلسلة الجهود الكهروكيميائية للعناصر : (الجدول للإطلاع فقط)

نصف الخلية (نصف التفاعل)			جهد التأكسد القياسى (فولت)	جهد الاختزال القياسى (فولت)
Li	⇄ (أكسدة / إختزال)	$Li^{+} + e^{-}$	+ 3.045	- 3.045
K	⇄	$K^{+} + e^{-}$	+ 2.924	- 2.924
Na	⇄	$Na^{+} + e^{-}$	+ 2.711	- 2.711
Mg	⇄	$Mg^{2+} + 2e^{-}$	+ 2.375	- 2.375
Al	⇄	$Al^{3+} + 3e^{-}$	+ 1.670	- 1.670
Mn	⇄	$Mn^{2+} + 2e^{-}$	+ 1.029	- 1.029
Zn	⇄	$Zn^{2+} + 2e^{-}$	+ 0.762	- 0.762
Cr	⇄	$Cr^{3+} + 3e^{-}$	+ 0.740	- 0.740
Cr	⇄	$Cr^{2+} + 2e^{-}$	+ 0.557	- 0.557
Cr^{2+}	⇄	$Cr^{3+} + e^{-}$	+ 0.410	- 0.410
Fe	⇄	$Fe^{2+} + 2e^{-}$	+ 0.409	- 0.409
Cd	⇄	$Cd^{2+} + 2e^{-}$	+ 0.402	- 0.402
Co	⇄	$Co^{2+} + 2e^{-}$	+ 0.280	- 0.280
Ni	⇄	$Ni^{2+} + 2e^{-}$	+ 0.230	- 0.230-
Pb	⇄	$Pb^{2+} + 2e^{-}$	+ 0.126	- 0.126
H_2	⇄	$2H^{+} + 2e^{-}$	Zero	Zero
Sn^{2+}	⇄	$Sn^{4+} + 2e^{-}$	- 0.150	+ 0.150
Cu	⇄	$Cu^{2+} + 2e^{-}$	- 0.340	+ 0.340
$4OH^{-}$	⇄	$2H_2O + O_2 + 4e^{-}$	- 0.401	+ 0.401
Ag	⇄	$Ag^{+} + e^{-}$	- 0.800	+ 0.800
pt	⇄	$Pt^{2+} + 2e^{-}$	- 1.200	+ 1.200
Au	⇄	$Au^{3+} + 3e^{-}$	- 1.420	+ 1.420
$2F^{-}$	⇄	$F_2 + 2e^{-}$	- 2.87	+ 2.87

الخلايا الجلفانية وأنتاج الطاقة الكهربائية :

تقسم الخلايا الجلفانية تبعا لطبيعة عملها لإنتاج الطاقة الكهربائية إلي :

1 - خلايا أولية Primary cells 2 - خلايا ثانوية Secondary cells

وجميعها أنظمة تنتج الطاقة الكهربية من خلال ما يحدث فيها من تفاعلات أكسدة - اختزال تلقائي.

١ - الخلايا الأولية : Primary cells

وهى أنظمة تخزن الطاقة فى صورة كيميائية والتى يمكن تحويلها عند اللزوم إلى طاقة كهربائية وذلك من خلال تفاعل أكسدة - اختزال تلقائى غير انعكاسى ويتوقف هذا النوع من الخلايا عن العمل عندما تستهلك مادة المصعد أو تنضب أيونات نصف خلية المهبط.

والخلايا الأولية لا يسهل (عمليا أو اقتصاديا) بل ربما يصبح من المستحيل إعادة شحنها بغرض إعادة مكوناتها إلى الحالة الأصلية وبمعنى آخر فإنها خلايا غير انعكاسية - وبالطبع لكى يسهل استخدامها وخصوصا فى الأجهزة المتنقلة لابد أن تكون فى صورة جافة وليست سائلة. لذلك عرفت باسم البطاريات الجافة Dry Batteries - والخلية فى الصورة الجافة تحقق جهدا ثابتا لمدة أطول أثناء تشغيلها بالإضافة إلى إمكانية تصنيعها فى أحجام أصغر.

وسوف نعرض فيما يلى نموذجين للخلايا الأولية :

(أ) خلية الزئبق Mercury cell :

وتصنع هذه الخلية فى شكل أسطوانى أو على هيئة قرص. وتتميز بصغر حجمها لذلك فهى شائعة الاستخدام فى سماعات الأذن والساعات والآلات الخاصة بالتصوير. يتكون القطب السالب من الخارصين والقطب الموجب من أكسيد الزئبق. ويستخدم فيها هيدروكسيد البوتاسيوم كإلكتروليت والخلية مغلقة بإحكام شكل (٤ - ٤)

والتفاعل الكلى الحادث فى الخلية هو

$$Zn^{\circ}_{(S)} + HgO_{(S)} \longrightarrow ZnO_{(S)} + Hg^{\circ}_{(\ell)}$$

(أكسدة: $Zn^{\circ} \rightarrow ZnO$ ، اختزال: $HgO \rightarrow Hg^{\circ}$)

شكل (٤ - ٤) خلية الزئبق

وتعطى هذه الخلية قوة دافعة كهربية $E_{cell} = 1.35V$ ويجب التخلص من هذه البطارية بعد الاستخدام بطريقة آمنة حيث أنها تحتوى على الزئبق وهو مادة سامة.

(ب) خلية الوقود Fuel cell

من المعروف أن الهيدروجين يحترق فى الهواء بعنف وينتج عن عملية الاحتراق ضوء وحرارة

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(\ell)} + Energy$$

وقد تمكن العلماء من إجراء هذا التفاعل تحت ظروف يتم التحكم فيها داخل ما يعرف بخلية الوقود.

يجد هذا النوع من الخلايا اهتماماً بالغاً فى مركبات الفضاء حيث إن الوقود الغازى من الهيدروجين والأكسجين المستخدم فى إطلاق الصواريخ هو نفسه الوقود المستخدم فى هذه الخلايا.

شكل (٤ - ٥) خلية الوقود

وتتركب خلية الوقود من قطبين، كل منهما على هيئة وعاء مجوف مبطن بطبقة من الكربون المسامى، تسمح بالاتصال بين الحجرة الداخلية والمحلول الإلكتروليتى الموجود بها وهو غالبا محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المائى.

التفاعلات الحادثة فى الخلية

تفاعل الأكسدة

$$2H_{2(g)} + 4OH^-_{(aq)} \longrightarrow 4H_2O_{(\ell)} + 4e^- \qquad E^\circ = 0.83V \text{ (oxidation)}$$

تفاعل الاختزال

$$O_{2(g)} + 2H_2O_{(\ell)} + 4e^- \longrightarrow 4OH^-_{(aq)} \qquad E^\circ = 0.4V \text{ (reduction)}$$

والتفاعل الكلى الحادث هو

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(\ell)} \qquad E_{cell} = 1.23V$$

وخلية الوقود لا تستهلك كباقى الخلايا الجلفانية، لأنها تزود بالوقود من مصدر خارجي.

وتعطى هذه الخلية قوة دافعة كهربية $E_{cell} = 1.23V$

وتعمل خلية الوقود عند درجة حرارة عالية فيتبخر الماء الناتج عنها، ويمكن إعادة تكثيفه للاستفادة منه كمياه للشرب لرواد الفضاء.

وبعكس البطاريات الأخرى فخلايا الوقود لا تختزن الطاقة لأن عملها يتطلب إمدادها المستمر بالوقود وإزالة مستمرة للنواتج.

٢- الخلايا الثانوية Secondary cells

وهى خلايا جلفانيه تتميز بان تفاعلاتها الكيميائيه تفاعلات انعكاسية، وتختزن الطاقة الكهربية على هيئة طاقة كيميائية والتى يمكن تحويلها مرة أخرى إلى طاقة كهربية عند اللزوم - ويمكن إعادة شحنها بإمرار تيار كهربى من مصدر خارجى بين قطبيها فى اتجاه عكس عملية تفريغها وسوف نعرض فيما يلى نموذجين من الخلايا الثانوية:

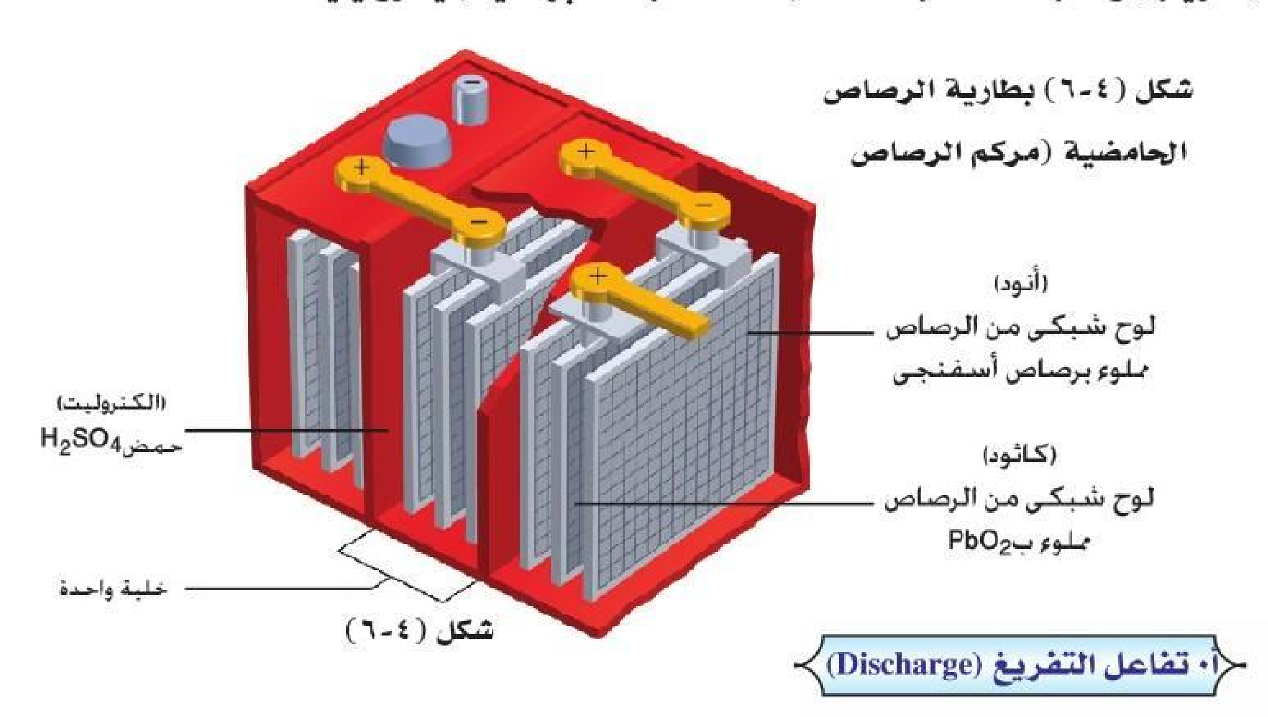
أ- بطارية الرصاص الحامضية Lead - Acid battery

تم تطوير هذا النوع من البطاريات وأصبح أنسب أنواع البطاريات المستخدمة فى السيارات (لذلك تعرف ببطارية السيارة) - وتتكون هذه البطارية غالبا من ستة خلايا موصلة على التوالى وتنتج كل خلية $E_{cell} = 2V$ وتكون القوة الدافعة الكهربية للبطارية، $emf = 2 \times 6 = 12V$ ويمكن عند الحاجة تصنيع بطاريات أكبر حجما تحتوى على أكثر من ستة خلايا.

وفى البطارية يكون المصعد «الأنود» عبارة عن شبكة من الرصاص مملوءة برصاص أسفنجى (Pb) شكل (٤-٦) ويكون المهبط (الكاثود) عبارة عن شبكة من الرصاص مملوءة بعجينة من ثانى أكسيد

الرصاص (PbO_2) - وتفصل الألواح عن بعضها بصفائح عازلة وجميعها تغمر فى محلول حمض الكبريتيك المخفف كإلكتروليت موصل. وجميعها موضوعة فى وعاء مصنوع من المطاط الصلب أو البلاستيك (بولى ستيرين) والذى لا يتأثر بالأحماض، وتعمل البطارية كخلية جلفانية أثناء تشغيلها (تفريغها) واستهلاك طاقتها أما عند إعادة شحنها فتعتبر خلية إليكتروليتية.

شكل (٤-٦) بطارية الرصاص الحامضية (مركم الرصاص



شكل (٤-٦)

أ- تفاعل التفريغ (Discharge)

تحدث التفاعلات التالية عند تشغيل البطارية

أ- تفاعل الأنود (المصعد):

$$Pb_{(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2e^- \quad E^\circ = 0.36V$$

ب- تفاعل الكاثود (المهبط):

$$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(\ell)} \quad E^\circ = 1.69V$$

وتعمل الخلية هنا كخلية جلفانية وعند التفريغ تكون معادلة التفاعل الكلى للبطارية:

$$Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} \xrightarrow{dicharge} 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(\ell)} \quad E_{cell} = 2.05V$$

تدريب: احسب القوة الدافعة الكهربية لهذه البطارية

ويتم التعرف على حالة البطارية بقياس كثافة محلول الحمض بواسطة الهيدروميتر (مقياس الكثافة للسوائل) وحينما تكون البطارية كاملة الشحن تكون كثافة الحمض فيها تساوى $1.28 ، 1.3 g/cm^3$ وإذا

قلت كثافة الحمض إلى أقل من $1.2 g/cm^3$ فهذا يعنى حاجة البطارية إلى إعادة الشحن وزيادة تركيز الحمض فيها.

(ب) تفاعل الشحن (Charging) :

يؤدى طول مدة استعمال البطارية إلى تخفيف تركيز حمض الكبريتيك فيها نتيجة لزيادة كمية الماء الناتج من التفاعل كذلك تحول مواد الكاثود (PbO_2) والأنود (Pb) إلى كبريتات رصاص (II). مما يؤدى إلى نقص كمية التيار الكهربى الناتج منها - وهنا تحتاج البطارية إلى إعادة الشحن ويتم ذلك بتوصيل قطبى البطارية بمصدر للتيار الكهربى المستمر له جهد أكبر قليلا من الجهد الذى ينتج من البطارية مما يؤدى إلى حدوث تفاعل عكس التفاعل التلقائى الذى حدث أثناء تفريغ الشحنة ويؤدى هذا إلى تحول كبريتات الرصاص (II) إلى رصاص عند المصعد (الأنود) وثانى أكسيد الرصاص عند المهبط (الكاثود) كما يعيد تركيز الحمض إلى ما كان عليه.

$$2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(\ell)} \xrightarrow{charge} \underset{\text{(عند المصعد)}}{Pb_{(s)}} + \underset{\text{(عند المهبط)}}{PbO_{2(s)}} + 2SO_{4(aq)}^{2-} + 4H^+_{(aq)}$$

وتعمل البطارية أثناء الشحن كخلية إلكتروليتية، حيث تم فيها إحداث تفاعل كيميائى غير تلقائى بواسطة مرور تيار كهربى - وهذا يعنى تخزين الطاقة الكهربية الواردة من المصدر الخارجى فى شكل طاقة كيميائية - لذلك اعتبرت الخلايا الثانوية «المراكم» أنها بطاريات لتخزين الطاقة وفى السيارة يستخدم الدينامو وبصورة مستمرة فى إعادة شحن البطارية أولا بأول.

ب بطارية أيون الليثوم Lithium ion battery

تعتبر بطارية أيون الليثيوم الجافة من البطاريات القابلة لإعادة الشحن وتستخدم فى أجهزة التليفون المحمول والكمبيوتر المحمول.

وفى بعض السيارات الحديثة كبديل لبطارية المركم الرصاص لخفة وزنها وقدرتها على تخزين كميات كبيرة من الطاقة بالنسبة لحجمها. وقد استخدم الليثيوم فى تركيبها لسببين أساسيين، هما أنه أخف فلز معروف وجهد اختزاله القياسى هو الأصغر بالنسبة لباقى الفلزات الأخرى (3.04V -)

ويحتوى الغلاف المعدنى للبطارية على ثلاثة رقائق ملفوفة بشكل حلزونى وهى :

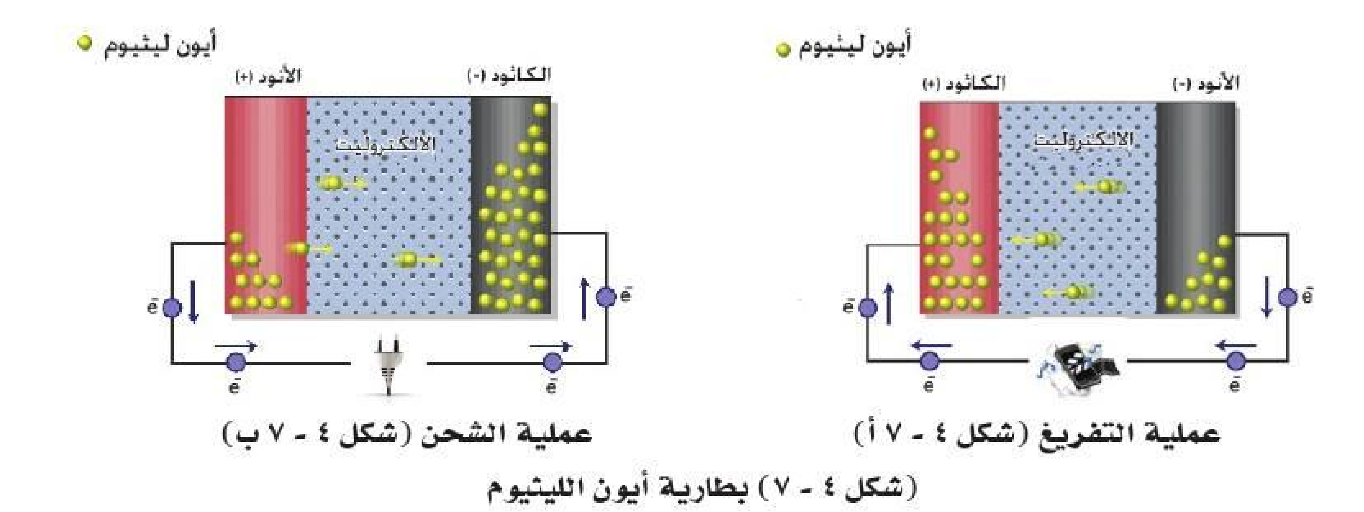
١- الإلكترود الموجب (الكاثود) ويتكون من أكسيد الليثيوم كوبلت ($LiCoO_2$) .

٢- الألكترود السالب (الأنود) ويتكون من جرافيت الليثيوم (LiC_6) .

٣- العازل وهو مكون من شريحة رقيقة جدا من البلاستيك تعمل على عزل الإلكترود الموجب عن

السالب، بينما تسمح للأيونات بالمرور من خلاله.

وتغمر الرقائق الثلاثة فى إلكتروليت لا مائى من سداسى فلوروفوسفيد الليثيوم $(LiPF_6)$.



عملية التفريغ (شكل ٤ - ٧ أ)

عملية الشحن (شكل ٤ - ٧ ب)

(شكل ٤ - ٧) بطارية أيون الليثيوم

تحدث التفاعلات التالية عند تشغيل البطارية

تفاعل الأنود

$$LiC_{6(s)} \longrightarrow C_{6\,(s)} + Li^{+}_{(aq)} + e^{-}$$

تفاعل الكاثود

$$CoO_{2\,(s)} + Li^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow LiCoO_{2\,(s)}$$

والتفاعل الكلى الحادث هو :

$$LiC_{6\,(s)} + CoO_{2\,(s)} \underset{charge}{\overset{Discharge}{\rightleftharpoons}} C_{6\,(s)} + LiCoO_{2\,(s)}$$

وتعطى هذه الخلية قوة دافعة كهربية $E_{cell} = 3V$



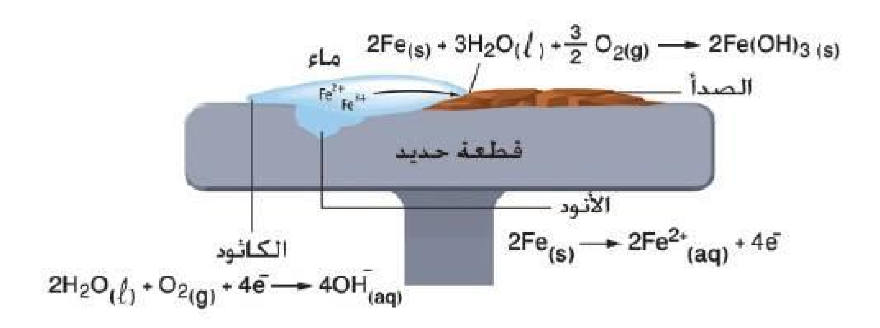
تآكل المعادن

يتسبب تآكل المعادن فى خسائر اقتصادية فادحة يؤدى إلى تدهور المنشآت المعدنية وخاصة الحديدية منها ويقدر الحديد المفقود نتيجة للتآكل بحوالى ربع إنتاج العالم منه سنويا ومن هنا كان الاهتمام بهذه الظاهرة ومحاولة التغلب عليها، وتعرف أى عملية تآكل كيميائى للفلزات بفعل الوسط المحيط بالصدأ.

ميكانيكية التآكل:

فى معظم الحالات يكون تآكل الفلزات النقية صعبا - حتى الحديد لا يصدأ بسهولة إذا كان نقيا جدا ولكن معظم المعادن الصناعية تحتوى دائما على شوائب مختلفة تنشط عملية التآكل أى أن ملامسة فلز أقل نشاطا لفلز آخر أكثر نشاطا تسبب زيادة تآكل الفلز الأنشط فى هذا الوسط وعلى ذلك يمكن أن نستنتج أن تآكل الفلزات يحدث عن طريق تكون خلايا جلفانية يكون أنودها الفلز المتآكل أما الكاثود فيكون الفلز الأقل نشاطا أو الكربون الموجود فى صورة شوائب وهذا هو سبب تآكل الصلب.

ويمكن تفسير ميكانيكية تآكل الحديد والصلب كما يلي:



شكل (٤ - ٨) ميكانيكية صدأ الحديد والصلب

عند تعرض قطعة حديد للتشقق أو الكسر فإنها تكون خلية جلفانية مع الماء المذاب فيه بعض الأيونات والذى يقوم بدور المحلول الإليكتروليتى ويكون الأنود هو قطعة الحديد، ويتم التأكسد تبعا للمعادلة:

$$2Fe_{(s)} \longrightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + 4e^-$$

تصبح أيونات Fe^{2+} جزء من المحلول الإلكتروليتى، وتنتقل الإلكترونات خلال قطعة الحديد إلى الكاثود والذى تمثله شوائب الكربون الموجودة فى الحديد أى أن قطعة الحديد تقوم بدور كل من الأنود والدائرة الخارجية.

يتم عند الكاثود اختزال أكسجين الهواء إلى مجموعة الهيدروكسيد (OH^-)

$$2H_2O_{(\ell)} + O_{2(g)} + 4e^- \longrightarrow 4OH^-_{(aq)}$$

تتحد أيونات الحديد (Fe^{2+}) مع أيونات الهيدروكسيد OH^- مكونة هيدروكسيد الحديد II

$$2Fe^{2+}_{(aq)} + 4OH^-_{(aq)} \longrightarrow Fe(OH)_{2(s)}$$

يتأكسد هيدروكسيد الحديد II بواسطة الأكسجين الذائب فى الماء إلى هيدروكسيد الحديد III

$$2Fe(OH)_{2(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} + H_2O_{(\ell)} \longrightarrow 2Fe(OH)_{3(s)}$$

وبجمع المعادلات السابقة تنتج المعادلة الكلية لتفاعل خلية تآكل الحديد

$$2Fe_{(s)} + 3H_2O_{(\ell)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe(OH)_{3(s)}$$

والصدأ عملية بطيئة لأن الماء يحتوى على كميات محدودة من الأيونات ويتم الصدأ بأكثر سرعة إذا احتوى الماء على كميات أكبر من الأيونات، كما فى ماء البحار.

العوامل التى تؤدى إلى تآكل الفلزات:

يمكن تقسيم العوامل التى تؤدى إلى تآكل الفلزات إلى قسمين:

١- عوامل تتعلق بالفلز نفسه. ٢- عوامل تتعلق بالوسط المحيط.

(١) العوامل التى تتعلق بالفلز نفسه:

أ- عدم تجانس السبائك : والفلزات المستخدمة فى الصناعة غالبا ما تكون فى صورة سبائك ومن الصعوبة تحضير هذه السبائك فى صورة متجانسة التركيب ولهذ ينشأ عدد لا نهائى من الخلايا الموضعية تسبب تآكل الفلز الأكثر نشاطا.

ب- اتصال الفلزات ببعضها: عند مواضع لحام الفلزات ببعضها أو استخدام مسامير برشام من فلز مختلف يؤدى ذلك إلى تكوين خلايا جلفانية موضعية تسبب تآكل الفلز الأنشط فعند تلامس الألومنيوم والنحاس يتآكل الألومنيوم أولا وفى حالة تلامس الحديد والنحاس يتآكل الحديد أولا.

٢- العوامل الخارجية : يعتبر الماء والأكسجين والأملاح من العوامل الخارجية التى تؤثر بشكل أساسى فى عملية تآكل المعادن.

وقاية الحديد من الصدأ :

يعد الحفاظ على الفلزات وحمايتها من الصدأ وبالأخص الحديد من أساسيات حماية الاقتصاد العالمى

وفيما يلى بعض طريق حماية الحديد من الصدأ بتغطيته بمادة أخرى لعزله عن الوسط المحيط به. ويتم ذلك بإحدى وسيلتين هما :

(١) الطلاء بالمواد العضوية كالزيت أو الورنيش أو السلاقون، وهى طريقة غير فعالة على المدى البعيد.

(٢) التغطية بالفلزات المقاومة للتآكل فمثلا تجرى عملية (جلفنة الصلب) بغمس الصلب فى الخارصين المنصهر كما يستخدم الماغنسيوم فى وقاية الصلب المستخدم فى صناعة السفن، والقصدير فى وقاية الحديد المستخدم فى صناعة علب المأكولات المعدنية.

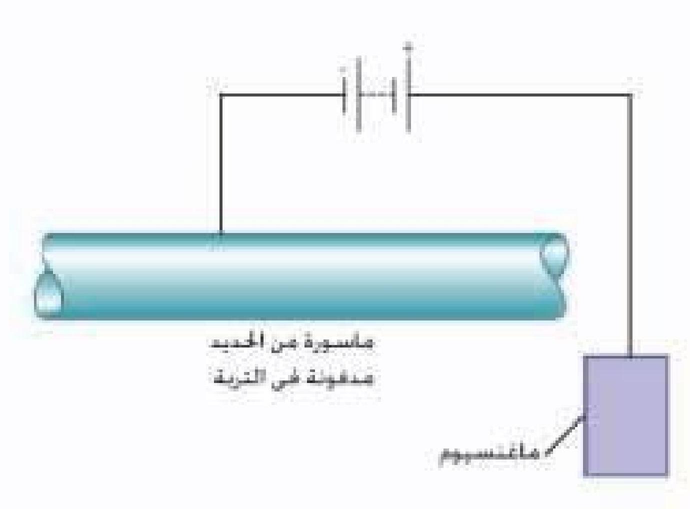
أ - الحماية الكاثودية (الغطاء الكاثودى) :

فإذا كان الفلز الواقى أقل نشاطا (مثل القصدير) من الفلز الأصلى (مثل الحديد) تتكون خلية جلفانية يكون الحديد الفلز الأنشط هو الأنود والقصدير الفلز الأقل نشاطا هو الكاثود فيتآكل الحديد - لذا يصدأ الحديد المطلى بالقصدير عند الخدش أكثر وأسرع من الحديد .

ب - الحماية الأنودية (الغطاء الأنودى) :

أى تغطية الفلز بفلز أكثر منه نشاطا مثل طلاء الحديد بالخارصين (جلفنة الحديد) حيث إن الخارصين يسبق الحديد فى سلسلة الجهود الكهربية فعندما تنشأ خلية جلفانية يكون الخارصين فيها هو الأنود فإنه يتآكل أولا بالكامل قبل أن يبدأ الحديد فى التآكل ويستغرق هذا وقتا طويلاً حيث أن تآكل الحديد يبدأ من سطحه.

ونظرا لأن هياكل السفن تكون دائما الاتصال بالماء المالح وكذلك مواسير الحديد المدفونة فى التربة الرطبة، فإنها تكون أكثر عرضة للتآكل.. ولحمايتها يتم جعلها كاثودا وذلك بتوصيلها بالقطب السالب لمصدر كهربى ويتم توصيل القطب الموجب بفلز آخر أكثر نشاطا من الحديد وليكن الماغنسيوم ليعمل كانود، فيتآكل الماغنسيوم بدلا من الحديد، لذا يسمى الماغنسيوم بالقطب المضحى.



شكل (٤ - ٩) القطب المضحى

ثانيا : الخلايا الإلكتروليتية Electrolytic cells

الخلايا الإلكتروليتية هى خلايا كهربية تستخدم فيها الطاقة من مصدر خارجى لإحداث تفاعل أكسدة - اختزال غير تلقائى الحدوث، وهى عبارة عن إناء كالمبين بالشكل (٤-١٠) يحتوى على محلول إلكتروليتى (سواء كان محلولا لأحد الأملاح أو القواعد أو الأحماض أو مصهور لأحد الأملاح) مغمورا به قطبان من مادة واحدة (مثل الكربون أو البلاتين) أو كل منهما من مادة مختلفة (مثل الكربون - البلاتين - النحاس - الخارصين أو غيرها) ويوصل أحد القطبين بالقطب الموجب للبطارية ليصبح قطب موجب الشحنة وعنده تتم تفاعلات أكسدة Oxidation عند الأنود بينما القطب الثانى يوصل بالقطب السالب للبطارية وعنده تتم تفاعلات اختزال Reduction عند الكاثود.

وجدير بالذكر أن الألكتروليتات التى تستخدم كموصلات فى هذه الخلايا تختلف عن الموصلات الإلكترونية (الفلزات) - وهناك نوعان من الإلكتروليتات السائلة - النوع الأول يشمل محاليل الأحماض والقلويات والأملاح والثانى مصهور الأملاح.

وعند توصيل القطبين بحيث يكون الجهد الواقع على الخلية يفوق قليلا الجهد الانعكاسى للخلية يسرى تيار كهربى فى الخلية الإلكتروليتية وهنا تتجه الأيونات الموجبة من المحلول الإلكتروليتى الموصل بين القطبين نحو القطب السالب (الكاثود) وتتعادل شحنتها باكتسابها إلكترونات (اختزال) بينما تتجه الأيونات السالبة من المحلول الإلكتروليتى نحو القطب الموجب (الأنود) وتتعادل شحنتها بفقد إلكترونات (أكسدة).

فإذا كان المحلول الإلكتروليتى فى هذه الخلية عبارة عن محلول كلوريد النحاس $(CuC\ell_2)$ فإن تفاعلات الأكسدة - اختزال التالية سوف تحدث فى الخلية الإلكتروليتية :

أ- تفاعل أكسدة المصعد (الأنود) وهو القطب الموجب

$$2C\ell^-_{(aq)} \xrightarrow{\text{أكسدة}} C\ell_{2(g)} + 2e^- \quad -1.36V = E^\circ$$

ب- تفاعل اختزال المهبط (الكاثود) وهو القطب السالب

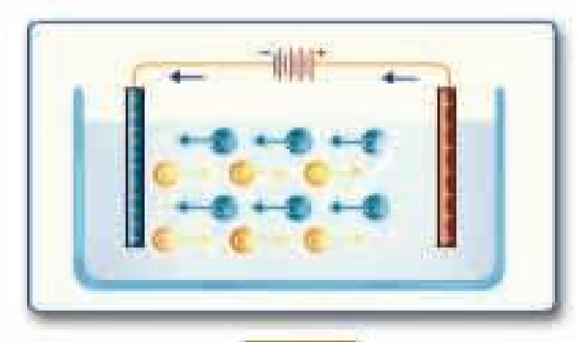
$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \xrightarrow{\text{اختزال}} Cu^\circ_{(s)} \quad +0.34V\ E^\circ$$

ويكون التفاعل الكلى الحادث فى الخلية هو مجموع تفاعلى الأنود والكاثود.

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2C\ell^-_{(aq)} \longrightarrow Cu^\circ_{(s)} + C\ell_{2(g)}$$

أكسدة

اختزال



شكل (٤-١٠)
خلية التحليل الكهربى لمحلول كلوريد النحاس II

وجهد الخلية = مجموع جهدى الأكسدة والاختزال لنصفى الخلية.

$$emf = -1.36 + 0.34 = -1.02V$$

والإشارة السالبة لجهد الخلية هنا تعنى أن التفاعل الكلى الحادث فى الخلية لا يتم تلقائيا إذا كان فى خلية جلفانية ولكنه يتم فى خلية إلكتروليتية باستخدام طاقة كهربية من مصدر خارجي.

ويطلق على مثل هذه العملية التى تم فيها فصل مكونات المحلول الإلكتروليتى (مثل تصاعد الكلور وترسيب النحاس) بالتحليل الكهربى Electrolysis

التحليل الكهربى : هو التحلل الكيميائى للمحلول الإلكتروليتى بفعل مرور التيار الكهربى به.

قوانين فاراداى للتحليل الكهربى:

مما سبق يتضح أنه يمكن استخدام ظاهرة مرور التيار الكهربى فى محاليل التوصيل الكهربي، وما يتبعها من تعادل أيونات هذه المحاليل وتحررها فى تطبيقات كثيرة صناعية ومعملية وحتى يمكن وضع أساس علمى لهذه العمليات، فقد قام العالم فاراداى باستنباط بالعلاقة بين كمية الكهرباء التى يتم تمريرها فى محلول وبين كمية المادة التى يتم تحريرها عند الأقطاب، ولخص هذه العلاقة فى قانونين سميا باسمه.

القانون الأول لفاراداى:

تتناسب كمية المادة المتكونة أو المستهلكة عند أى قطب سواء كانت غازية أو صلبة تناسبا طرديا مع كمية الكهرباء التى تمر فى المحلول أو المصهور الإلكتروليتي.

تحقيق القانون الأول لفاراداى : بتمرير كميات مختلفة من التيار فى نفس المحلول وحساب نسبة كتل المواد المتكونة على الكاثود أو الذائبة من الأنود ومقارنة هذه النسب بنسب كميات الكهرباء التى تم تمريرها.

القانون الثانى لفاراداى:

كميات المواد المختلفة المتكونة أو المستهلكة بمرور نفس كمية الكهرباء فى عدة إلكتروليتات متصلة على التوالى تتناسب مع كتلتها المكافئة.

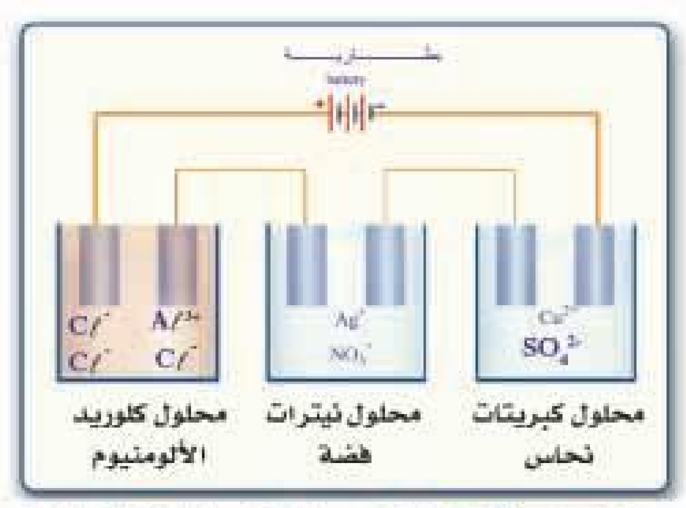
ويعبر عن القانون الثانى لفاراداى رياضيا بالعلاقة التالية:

$$\frac{\text{كتلة العنصر الأول}}{\text{كتلة العنصر الثانى}} = \frac{\text{الكتلة المكافئة للعنصر الأول}}{\text{الكتلة المكافئة للعنصر الثانى}}$$

وتعرف الكتلة المكافئة الجرامية بأنها كتلة المادة التى لها القدرة على فقد أو اكتساب مول واحد من الإلكترونات أثناء التفاعل الكيميائى

$$\text{الكتلة المكافئة الجرامية} = \frac{\text{الكتلة الذرية الجرامية}}{\text{عدد شحنات أيون العنصر } (Z)}$$

ويمكن اختبار صحة قانون فاراداى الثانى بإمرار نفس كمية الكهرباء فى مجموعة محاليل: كبريتات النحاس (II) ونترات الفضة وكلوريد الألومنيوم شكل (٤ - ١١)



شكل (٤ - ١٠) التحليل الكهربى لعدة محاليل إلكتروليتية

فنجد أن كتلة المواد المتكونة عند الكاثود فى الخلايا وهى: النحاس والفضة والألومنيوم على التوالى تتناسب مع الكتل المكافئة لهذه المواد، أى بنسبة

Al : Ag : Cu
9 : 107.88 : 31.75

على التوالى.

(وكمية الكهرباء (بالكولوم) المارة تساوى حاصل ضرب شدة التيار (بالأمبير) المستخدم فى الزمن (بالثانية) الذى تم تمريره خلاله).

كمية الكهرباء (Coulomb) = شدة التيار (Ampere) × زمن المرور (Second)

[1C = 1A. x 1s]

الأمبير والفاراداى:

تعرف وحدة شدة التيار الكهربائى بالأمبير وهى كمية الكهرباء التى إذا تم تمريرها لمدة ثانية واحدة فى محلول أيونات فضة يتم ترسيب 1.118mg من الفضة.

ويتضح من ذلك أن ترسيب أو إذابة كتلة مكافئة جرامية من الفضة يتطلب 96500 C وهى أيضا نفس كمية التيار المطلوبة لترسيب أو إذابة الكتلة المكافئة الجرامية لأى عنصر آخر بناء على القانون الثانى لفاراداى، وقد أطلق على هذه الكمية وحدة الفاراداى حيث واحد فاراداى يساوى 96500 C تقريبا.

القانون العام للتحليل الكهربى:

عند مرور واحد فاراداى (1F) (96500 C) خلال الإلكتروليت فإن ذلك يؤدى إلى ذوبان أو تصاعد أو ترسيب كتلة مكافئة جرامية من المادة عند أحد الأقطاب.

ولما كانت الذرة الجرامية من المادة تساوى حاصل ضرب الكتلة المكافئة الجرامية فى عدد شحنات أيوناتها لذلك فإن وحدات الفاراداى اللازمة لترسيب g/atom من المادة تساوى حاصل ضرب الفاراداى فى شحنة الأيون (Z) لذلك فإن كمية الكهرباء اللازمة لترسيب g/atom من الفضة فى التفاعل

$$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow Ag^{\circ}_{(s)}$$ تساوى (1F)

وكمية التيار الكهربى اللازمة لترسيب g/atom النحاس بناء على التفاعل

$$Cu^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow Cu^{\circ}_{(s)}$$ تساوى (2F)

وعموما فإن كتلة المادة المترسبة يمكن حسابها بالعلاقة التالية:

كتلة المادة المترسبة (بالجرام)=

$$\frac{\text{شدة التيار (A)} \times \text{الزمن (s)} \times \text{الكتلة المكافئة للمادة المترسبة}}{96500}$$

مثال (١)

ما كتلة كل من الذهب والكلور الناتجين من إمرار 10000 C من الكهرباء فى محلول مائى من كلوريد الذهب (III) علما بأن التفاعلات التى تحدث عند الأقطاب هي:

$$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \longrightarrow Au^{\circ}_{(s)}$$

$$2Cl^{-}_{(aq)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^{-}$$

الحل:

الكتلة المكافئة للذهب: $\frac{196.98}{3}$ = 65.6631g

الكتلة المكافئة للكلور = $\frac{\text{الكتلة الذرية}}{1}$ = $\frac{35.45}{1}$ = 35.45g

∴ كتلة الذهب المترسب = $\frac{\text{كمية التيار C} \times \text{الكتلة المكافئة للذهب}}{96500\,C}$

$$\frac{65.66 \times 10000}{96500} = 6.8\ g$$

وبالمثل فإن كتلة الكلور المتصاعد = $\frac{35.66 \times 10000}{96500}$ = 3.67 g

مثال (٢):

ما كمية الكهربية مقدرة بالكولوم اللازمة لفصل 5.6g من الحديد من محلول كلوريد الحديد (III) علما بأن تفاعل الكاثود هو:

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Fe^{\circ}_{(s)} \qquad (Fe = 55.86)$$

الحل

الكتلة المكافئة للحديد = $\frac{\text{الكتلة الذرية}}{\text{التكافؤ}}$ = $\frac{\text{الكتلة الذرية}}{3}$ = $\frac{55.86}{3}$ = 18.62 g

ومعنى ذلك أن:

ترسيب 18.62g حديد يحتاج إلى 96500 C

وأن ترسيب 5.6 جم حديد يحتاج إلى C (X)

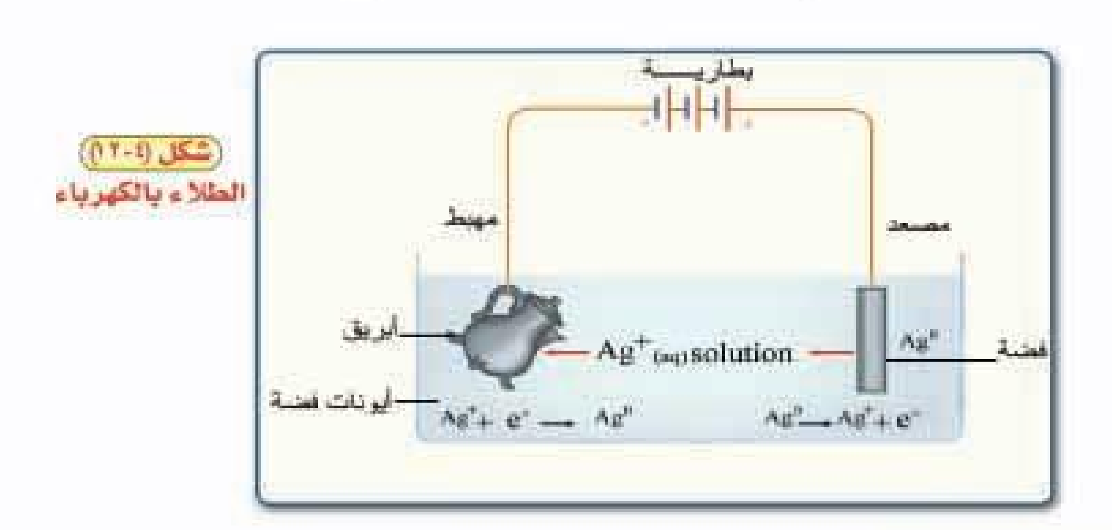
كمية الكهرباء كولوم = $\frac{\text{كتلة المادة المترسبة} \times 96500}{\text{الكتلة المكافئة للمادة المترسبة}}$ = $\frac{96500}{18.62}$ = 29022.5 C

تطبيقات على التحليل الكهربي

١- الطلاء بالكهرباء Electroplating

هى عملية تكوين طبقة رقيقة من فلز معين على سطح فلز آخر لإعطائه مظهرا جميلا ولامعا أو لحمايته من التاكل ذ فنجد مثلا أن بعض أجزاء السيارات المصنوعة من الصلب تطلى كهربيا بطبقة من الكروم لتأخذ شكلا جماليا وأيضا لحمايتها من التآكل وكذلك فإن بعض الأدوات الصحية مثل الصنابير والخلاطات تطلى كهربيا بالكروم أو الذهب كذلك يستفاد من عملية الطلاء الكهربى فى رفع قيمة بعض الفلزات والمعادن الرخيصة بعد طلائها بالكروم أو الذهب أو الفضة.

فإذا أخذنا مثلا طلاء إبريق بطبقة من الفضة ، فإنه يتم أولا تنظيف سطح الإبريق تماما ثم يغمس فى محلول إلكتروليتى يحتوى على أيونات الفضة (نترات الفضة مثلا) ويوضع فى المحلول أيضا عمود من فلز الفضة ، ويوصل الإبريق بالطقب السالب لبطارية ، ويصبح بذلك مهبطا (كاثودا) ويوصل عمود الفضة بالقطب الموجب ، ويصبح بذلك مصعدا (أنودا) ، كما هو موضح بالشكل (٤-١٢)



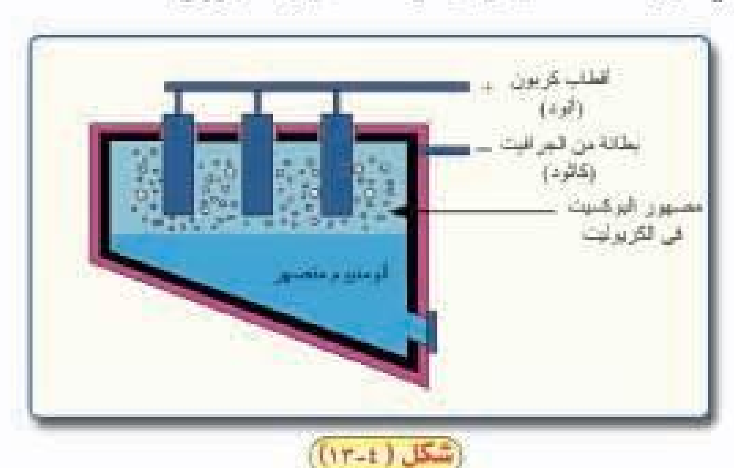
شكل (٤-١٢)
الطلاء بالكهرباء

١- استخلاص الألومنيوم :

يستخلص الألومنيوم كهربيا من خام البوكسيت (Al_2O_3) المذاب فى مصهور الكريوليت Cryollite (Na_3AlF_6) المحتوى على قليل من الفلورسبار (CaF_2) لخفض درجة انصهار المخلوط من $2045^{\circ}C$ إلى $950^{\circ}C$ وحديثا يستعاض عن الكريوليت باستخدام مخلوط من أملاح فلوريدات كل من الألومنيوم ، الصوديوم،

والكالسيوم حيث يعطى هذا المخلوط مع البوكسيت مصهورا يتميز بانخفاض درجة انصهاره وكذلك انخفاض كثافته مقارنة بالمصهور مع الكريوليت. وانخفاض كثافة المصهور يسهل فصل الألومنيوم المنصهر والذى يكون راسبا فى قاع خلية التحليل الكهربي.

والشكل (٤-١٣) يمثل رسما تخطيطيا لخلية التحليل الكهربى المستخدمة.



شكل (٤-١٣)
خالية التحليل الكهربى للبوكسيت

وفى هذه الخلية يكون المهبط (الكاثود) هو جسم إناء الخلية المصنوع من الحديد والمبطن بطبقة من الكربون (جرافيت) بينما يكون المصعد (الأنود) عبارة عن اسطوانات من الكربون (جرافيت)

وعند مرور التيار الكهربى بين قطبى الخلية يحدث تفاعل أكسدة واختزال :

(عند الكاثود) ذ المهبط

$$2A\ell^{3+}_{(aq)} + 6e^- \xrightarrow{\text{اختزال}} 2A\ell_{(s)}$$

(عند الأنود) ذ المصعد

$$3O^{2-}_{(aq)} + 6e^- \xrightarrow{\text{أكسدة}} \frac{3}{2} O_{2(g)} + 6e^-$$

والتفاعل الكلى هو

$$2A\ell^{3+}_{(aq)} + 3O^{2-}_{(aq)} \longrightarrow 2A\ell_{(s)} + \frac{3}{2} O_2(g)$$

ويتفاعل الأكسجين المتصاعد مع أقطاب الكربون مكونات غازات أول وثانى أكسيد الكربون لذا يلزم تغييرها باستمارا لتاكلها :

$$\frac{3}{2} O_{2(g)} + 2C_{(s)} \longrightarrow CO_{(g)} + CO_{2(g)}$$

ويسحب الألومنيوم من الخلية من خلال فتحة خاصة بذلك.

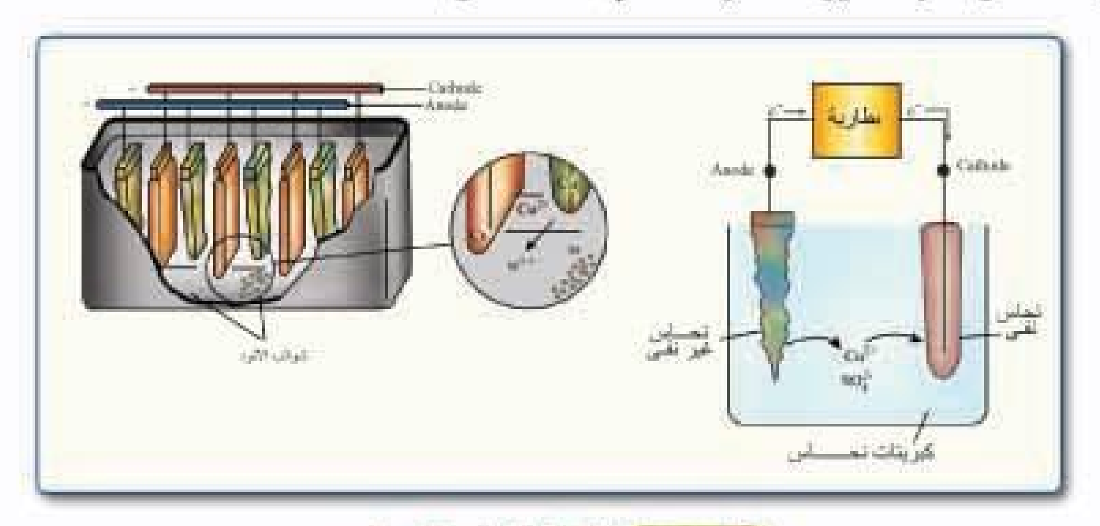
٣- تنقية المعادن :

تكون درجة نقاوة المعادن التى يتم تحضيرها فى الصناعة أقل من درجة نقاوتها المطلوبة لبعض الاستخدامات المعينة ، وبالتالى تقلل من كفاءتها ، فمثلا النحاس الذى نقاوته 99% يحتوى على شوائب الحديد والخارصين والذهب والفضلة ، والتى تقلل من قابلية النحاس للتوصيل الكهربائى وأيضا من جودته لذلك تستخدم طريقة التحليل الكهربى لتنقية النحاس الذى يراد استعماله فى صناعة الأسلاك الكهربائية.

ويكون الأنود (القطب الموجب) فى خلية التحليل الكهربى هو فلز النحاس (Cu^{0}) غير النقى ويكون الكاثود (القطب السالب) من سلك أو رقائق النحاس النقى ، ومحلول التوصيل الكهربى يكون عبارة عن محلول مائى من كبريتات النحاس التى تتفكك جزيئاتها فى الماء إلى أيونات النحاس (Cu^{2+})والكبريتات (SO_4^{2-})

$$CuSO_{4(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

وعند مرور التيار الكهربائى من البطارية الخارجية عند جهد يزيد قليلا عن الجهد القياسى لنصف خلية النحاس، تتجه الأيونات نحو الأقطاب المخالفة فى الشحنة .



شكل (٤-١٤) تنقية النحاس كهربيًا

فعند المصعد (الأنود) يذوب النحاس (يتأكسد) ويتحول إلى أيونات نحاس Cu^{2+} تنتشر فى المحلول ثم تعود وتترسب أيونات النحاس هذه من المحلول فى صورة نحاس نقى مرة أخرى عند الكاثود

عند الأنود

$$Cu_{(S)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e$$

عند الكاثود

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \longrightarrow Cu_{(S)}$$

أما الشوائب الموجودة أصلا فى مادة المصعد (الأنود)، فإن بعضها يذوب (يتأكسد) فى المحلول مثل الحديد والخارصين ولكنها لا تترسب على الكاثود لصعوبة اختزالها بالنسبة لأيونات النحاس

$$Zn_{(S)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$

$$Fe_{(S)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e$$

وبالنسبة للشوائب الأخرى مثل الذهب والفضة إذا وجدت فى مادة الأنود فلا تتأكسد (لاتذوب) عند جهد تأكسد النحاس وتتساقط أسفل الأنود وتزال فى قاع الخلية ويمكن بهذه الطريقة الحصول على نحاس درجة نقاوته 99.95% بالإضافة إلى إمكانية فصل بعض المعادن النفيسة مثل الذهب والفضة من خامات النحاس كما يتضح بالشكل (٤ - ١٤)

التقويم

السؤال الأول :

تخير الإجابة الصحيحة من بين الأقواس :

١ - المواد التى توصل التيار عن طريق حركة أيوناتها هى موصلات ....

(معدنية ذ إلكتروليتية ذ إلكترونية)

٢ - الأنظمة التى يتم فيها تحخويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة لحدوث تفاعل أكسدة واختزال بشكل تلقائى هى ....

(خلايا إلكتروليتية ذ خلايا جلفانية ذ خلاية شمسية)

٣ - القطب الذى يحدث عنده عملية الاختزال فى الخلايا الجلفانية هو ....

(القطب الموجب ذ الأنود ذ الكاثود)

٤ - القطب الذى تحدث عنده عملية الأكسدة فى الخلايا الإلكتروليتية هو ....

(القطب السالب ذ الأنود ذ الكاثود)

٥ - الجسيمات المادية المتحركة فى المصهور أو المحلول والغنية بالإلكترونات هى..............

(الأيونات الموجبة ذ الأيونات السالبة ذ الجزيئات)

٦ - جهد قطب الهيدروجين القياسى له قيمة ....

(صفر ذ موجبة ذ سالبة)

٧ - عند مرور كمظية من الكهرباء فى خلايا إلكتروليتية متصلة على التوالى فإن كتل العناصر المتكونة عند الأقطاب تتناسب مع ....

(كتلها الذرية ذ أعدادها الذرية ذ كتلها المكافئة)

٨ - إذا كانت قيمة جهود الاختزال القياسية لكل من الخارصين 0.762V- والنيكل 0.230V- على الترتيب فإن emf للخلية هى V

((0.99) / (0.76) / (0.53))

السؤال الثانى :

١ - أحسب كمية الكهرباء بالفاراداى اللازمة لترسيب مول من الألومنيوم عند التحليل الكهربى لمصهور AL_2O_3 . (Al = 27)

٢ - أحسب كتلة الكالسيوم المترسبة عند الكاثود نتيجة مرور كمية من الكهرباء مقدارها ، 98650 Coul. فى مصهور كلوريد الكالسيوم. (Ca = 40)

٣ - أكتب الرمز الاصطلاحى لخلية جلفانية مكونة من قطب Sn^{2+} / Sn وقطب Ag^{+} / Ag ثم أحسب emf إذا علمت أن جهد الاختزال القياسى لكل من القصدير 0.147V- والفضة 0.8V

السؤال الثالث :

علل لما يأتى :

١ - أهمية خلايا الوقود بالنسبة لمركبات الفضاء

٢ - تفضل بطارية أيون الليثيوم عن بطارية المركم الرصاصى الحامضى

السؤال الرابع :

وضح التفاعلات التى تحدث داخل كلا من :

أ- خلية الوقود

ب- مركم الرصاص (شحن وتفريغ)

ج- خلية الزئبق

د- بطارية الليثيوم أيون

السؤال الخامس :

أعطيت ملعقة نحاسية ما هى الخطوات الواجب اتباعها لطلائها بطبقة من الفضة ، مع كتابة المعادلات التى تحدث عند كل من الكاثود والأنود (المهبط والمصعد)

السؤال السادس :

كيف يمكن الحصول على الألومنيوم من البوكسيت ؟

السؤال السابع :

النحاس النقى 99% يحتوى على نسبة من الشوائب، وضح كيف يمكن تنقيته من الشوائب للحصول على نحاس نقاوته 99.95%

السؤال الثامن :

أكتب الرمز الاصطلاحي للخلية الجلفانية التي يحدث بها التفاعل التالي :

$$Ni^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)} \longrightarrow Ni_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}$$

ثم بين :

أ - الكاثود والأنود (المهبط والمصعد)

ب - اتجاه سريان التيار

السؤال التاسع :

كم دقيقة تلزم لاتمام ما يلي :

أ - إنتاج 10500 C من تيار شدته 25A.

ب - ترسيب 21.5g من الفضة من محلول نترات الفضة بمرور تيار شدته 10A

السؤال العاشر :

أحسب كمية الكهربية (بالفاراداي) اللازمة لترسيب 10g من الفضة على سطح شوكة خلال عملية الطلاء بالكهرباء (Ag :108)

معادلة الكاثود $Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow Ag_{(s)}$

السؤال الحادى عشر :

كيف يمكن الحصول على الذهب الخالص من سلك نحاس يحتوى على شوائب من الذهب ؟

السؤال الثانى عشر :

قارن بين كل من المهبط (الكاثود) والمصعد (الأنود) فى الخلايا الجلفانية والخلايا الالكتروليتية.

الباب الخامس

الكيمياء العضوية

CH_4

CH_3-CH_3

$CH_3-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

الأهـــداف

في نهاية دراسة الطالب لباب الكيمياء العضوية ينبغي أن يكون قادراً على أن :

- يستنتج أن الكيمياء علم تجريبي .
- يقارن بين المركبات العضوية وغير العضوية .
- يميز بين الصيغ الجزيئية والصيغ البنائية .
- يرسم متشكلات مختلفة للصيغة الجزيئية الواحدة .
- يجرى تجربة للكشف عن الكربون والهيدروجين في المواد العضوية .
- يصنف الهيدروكربونات إلى أنواعها المختلفة .
- يعرف تسمية المركبات العضوية بنظام الأيوباك .
- يشرح طرق تحضير الهيدروكربونات ويكتب معادلات التفاعل ويرسم أجهزة التحضير .
- يشرح الأهمية الاقتصادية للهيدروكربونات ومشتقاتها .
- يميز بين الكحولات والفينولات.
- يفرق بين تصنيف الكحولات حسب مجموعة الهيدروكسيل أو حسب ارتباط الكاربينول.
- يتعرف تسمية الكحولات.
- يتعرف التفاعلات المميزة للكحولات.
- يوجد العلاقة بين الكحولات والمركبات العضوية الأخرى مثل الألدهيدات والكيتونات والاحماض.
- يتعرف الأهمية الاقتصادية للكحولات.
- يجرى تجارب للكشف عن الايثانول والفينول.
- يتعرف المجموعات الوظيفية لكل من الأحماض والأسترات.
- يتعرف أنواع الأحماض الكربوكسيلية.
- يعرف تسمية الأحماض والأسترات.
- يتعرف الخواص العامة للأحماض.
- يعرف الأهمية الاقتصادية لكل من الأحماض والأسترات.

- يعرف أنواع التفاعلات العضوية المختلفة وكيف أسهمت فى تحضير العديد من المنتجات التى يستخدمها فى حياته اليومية .
- يستنتج أن الكيمياء علم ذو حدين فهى كما تسعده فى حياته يمكنها أن تدمره إن لم يحد من أخطارها .
- يقدر جهود العلماء فى تطور علم الكيمياء العضوية .



الكيمياء العضوية

نبذة تاريخية :

استخدم الإنسان فى حياته منذ القدم كثيراً من المواد التى استخلصها من الحيوانات والنباتات مثل الدهون والزيوت والسكر والخل والكحول والعطور . كما استخدم المصريون القدماء العقاقير فى عمليات التحنيط والأصباغ ذات الألوان الثابتة التى مازالت ناصعة حتى الآن على معابدهم .

وفى عام 1806 قسم العالم برزيليوس المركبات إلى نوعين :

أ - المركبات العضوية وهى المركبات التى تستخلص من أصل نباتى أو حيوانى .

ب - المركبات غير العضوية وهى المركبات التى تأتى من مصادر معدنية من الأرض .

نظرية القوى الحيوية : Vital Force

أعتبر برزيليوس أن المركبات العضوية هى المركبات التى تتكون داخل خلايا الكائنات الحية بواسطة قوى حيوية ولا يمكن تحضير هذه المركبات فى المختبرات .

فى عام 1828 وجه العالم الألمانى فوهلر ضربة قاضية لنظرية القوى الحيوية حيث تمكن من تحضير اليوريا (البولينا) (وهو مركب عضوى يتكون فى بول الثدييات) فى المختبر وذلك من تسخين محلول مائى لمركبين غير عضويين هما كلوريد الأمونيوم وسيانات الفضة .

$$NH_4Cl_{(aq)} + AgCNO_{(aq)} \longrightarrow AgCl_{(s)} + NH_4CNO_{(aq)}$$

$$\underset{\text{سيانات الأمونيوم}}{NH_4CNO_{(aq)}} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{يوريا}}{H_2N-CO-NH_{2(s)}}$$

وكانت هذه هى البداية التى انطلق منها العلماء ليملئوا الدنيا بمركباتهم العضوية فى شتى مناحى الحياة من عقاقير ومنظفات وأصباغ وبلاستيك وأسمدة ومبيدات حشرية ... إلخ .

وأصبحت المادة العضوية تعرف على أساس بنيتها التركيبية وليس على أساس مصدرها لأن معظم المركبات العضوية التى حضرت فى المختبرات لا تتكون إطلاقاً داخل الكائنات الحية . ويهتم علم الكيمياء العضوية بدراسة مركبات عنصر الكربون (باستثناء أكاسيد الكربون وأملاح الكربونات والسيانيد) . أما علم الكيمياء غير العضوية فيهتم بدراسة بقية

العناصر المعروفة . وقد يتطرق إلى الذهن أن عدد المركبات غير العضوية أكثر من عدد المركبات العضوية - ولكن العكس هو الصحيح . فعدد المركبات العضوية يتعدى العشرة ملايين ويزيد يوما بعد يوم . أما جميع المركبات غير العضوية فلا يتعدى النصف مليون . أى أن النسبة بين المركبات العضوية إلى غير العضوية ٢٠ - ١ تقريبا .

ما سبب وفرة المركبات العضوية ؟

ترجع وفرة المركبات العضوية إلى قدرة ذرات الكربون على الارتباط مع نفسها أو مع غيرها بطرق عديدة . فقد ترتبط بروابط أحادية أو ثنائية أو ثلاثية .

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \qquad -\overset{|}{C}= \qquad -C\equiv$$

مثل:

$$H-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H \qquad H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \qquad H-C\equiv C-H$$

أو قد ترتبط ذرات الكربون مع بعضها بطرق مختلفة إما على هيئة سلاسل مستمرة أو سلاسل متفرعة أو حلقات متجانسة أو غير متجانسة .

سلسلة مستمرة — سلسلة متفرعة — حلقة متجانسة — حلقة غير متجانسة

وأمام هذا الكم الهائل من المركبات العضوية كان لزاماً على العلماء تصنيف هذه المركبات بشكل منظم فى مجموعات قليلة العدد نسبيًا ووضعوا أسسًا لتسميتها وسنلقى لاحقاً الضوء على بعض هذه المجموعات، وسندرس بعض التفاعلات المهمة ، وهدفنا من ذلك هو تقديم فكرة عامة عن بعض الموضوعات المهمة فى مجال الكيمياء العضوية وأهميتها فى حياتنا .

الفرق بين المركبات العضوية وغير العضوية

تدريب عملى :

أحضر بعض المواد العضوية الصلبة (مثل شمع البرافين والنفثالين) والمواد السائلة (مثل الكحول الايثيلى والاسيتون والجلسرين) وبعض المواد غير العضوية السائلة (مثل الماء) والصلبة (مثل ملح الطعام وكبريتات النحاس) .

قارن بين المواد العضوية وغير العضوية من حيث الذوبان - درجة الأنصهار - الغليان - القابلية للاشتعال - الرائحة - التوصيل الكهربى .

ويمكن أن نستنتج من هذه التجارب وغيرها الفرق بين المركبات العضوية وغير العضوية كما يوضحه الجدول التالى :

وجه المقارنة	المركبات العضوية	المركبات غير العضوية
١- التركيب الكيميائى	يشترط أن تحتوى على عنصر الكربون.	قد تحتوى الكربون بالإضافة لعناصر أخرى.
٢- الذوبان	لا تذوب فى الماء غالباً - وتذوب فى المذيبات العضوية مثل البنزين.	تذوب غالباً فى الماء.
٣- درجة الانصهار	منخفضة.	مرتفعة.
٤- درجة الغليان	منخفضة.	مرتفعة.
٥- الرائحة	لها روائح مميزة غالبا.	عديمة الرائحة غالباً.
٦- الاشتعال	تشتعل وينتج دائما H_2O, CO_2	غير قابلة للاشتعال غالباً وإذا اشتعل بعضها تنتج غازات أخرى.
٧- أنواع الروابط فى الجزىء.	روابط تساهمية.	روابط أيونية وتساهمية.
٨ - التوصيل الكهربى	مواد غير إلكتروليتية لا توصل التيار الكهربى، لعدم قدرتها على التأين	مواد إلكتروليتية توصل التيار الكهربى غالبا، نظرا لقدرتها على التأين
٩ - سرعة التفاعلات	بطيئة لأنها تتم بين جزيئات.	سريعة لأنها تتم بين أيونات.
١٠ - البلمرة أو التجمع	تتميز بقدرتها على تكوين بوليمرات.	لا توجد غالباً.
١١ - المشابهة الجزيئية (الايزوميرزم)	توجد بين كثير من المركبات.	لاتوجد غالباً بين جزيئات مركباتها هذه الخاصية.

الصيغة الجزيئية والصيغة البنائية للمركبات العضوية

الصيغة الجزيئية : Molecular Formula:

هى صيغة تبين نوع وعدد ذرات كل عنصر فى المركب فقط ولا تبين طريقة ارتباط الذرات مع بعضها فى الجزيء .

الصيغة البنائية : Structural Formula

هى صيغة تبين نوع وعدد ذرات كل عنصر فى الجزىء وطريقة ارتباط الذرات مع بعضها بالروابط التساهمية . فعدد الروابط التساهمية حول الذرة تبين تكافؤها فكل رابطة تساهمية واحدة تمثل تكافؤاً واحداً. ولكل عنصر يدخل فى تركيب المركبات العضوية تكافؤ محدد وثابت وهو فى ذرة الكربون (رباعى) وفى ذرة الهيدروجين (أحادى) وفى ذرة الأكسجين (ثنائى) وفى ذرة النيتروجين (ثلاثى).

```
 H     O     H              H  O
  \    ||   /               |  ||
   N - C - N             H- C -C- O-H
  /         \               |
 H           H              H
```

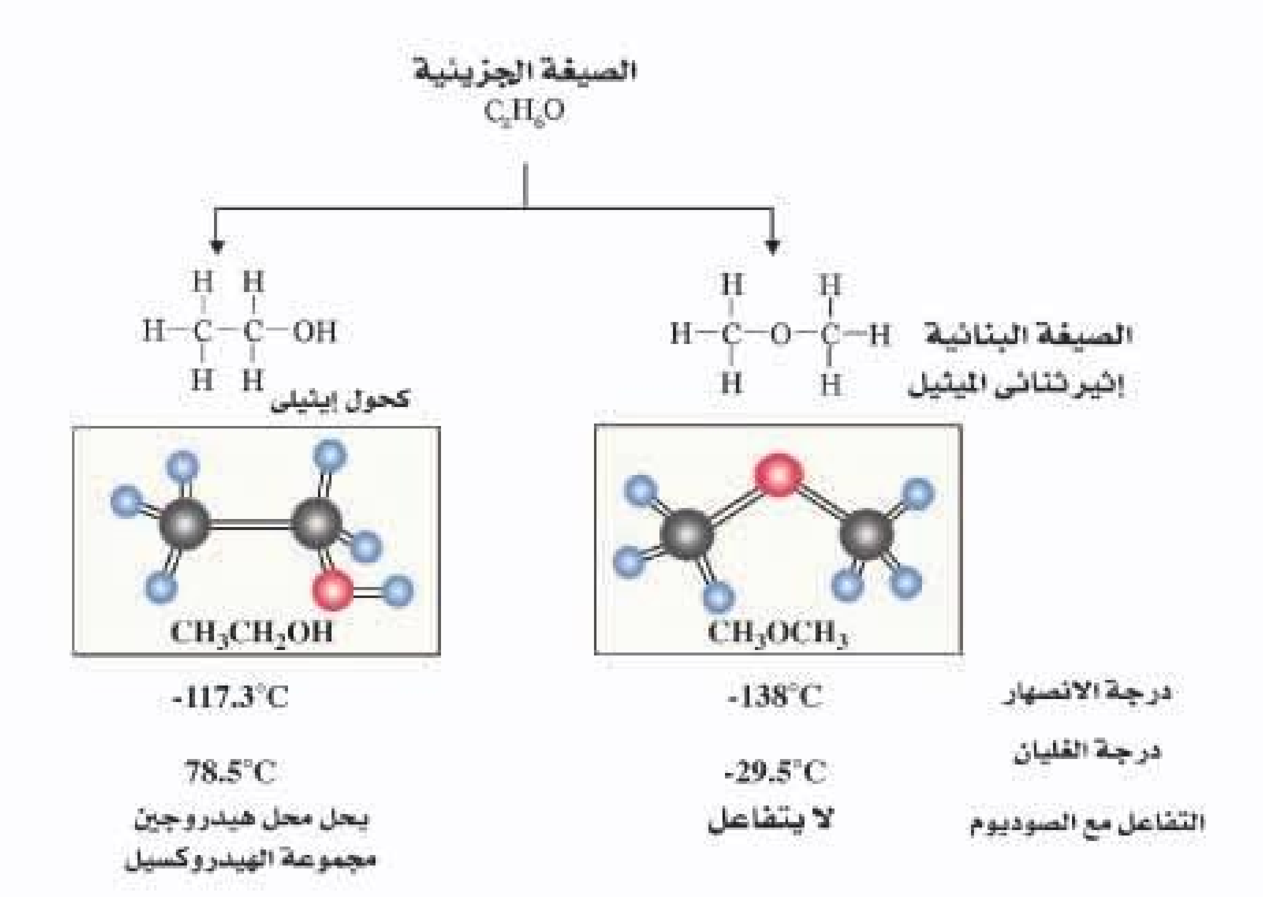
تدريب : وضح الصيغة البنائية للمركبات الآتية:

الصيغة الجزيئية	$C_2H_4Cl_2$	C_2H_4	C_2H_2	CH_4O
الصيغة البنائية	H–C(Cl)(H)–C(Cl)(H)–H	H₂C=CH₂ (H–C(H)=C(H)–H)	H–C≡C–H	H–C(H)(H)–O–H

المشابهة الجزيئية (التشكل): Isomerism:

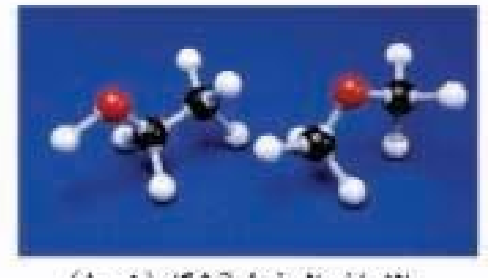
هى ظاهرة وجود عدة مركبات عضوية تشترك فى صيغة جزيئية واحدة ولكنها تختلف عن بعضها فى صيغتها البنائية والخواص الكيميائية والفيزيائية.

ويتضح ذلك فى الصيغة الجزيئية C_2H_6O التى تمثل مركبين مختلفين تماماً هما الكحول الايثيلى و إثير ثنائى الميثيل .



ملحوظة :

كتابة الصيغ البنائية تظهر الجزىء كما لو كان مسطحاً - إنما هو فى الواقع جزىء مجسم تتجه ذراته فى الأبعاد الفراغية الثلاثة ولتوضيح شكل الجزىء الصحيح يجب استخدام النماذج الجزيئية وهى أنواع عديدة - أحد هذه الأنواع يستخدم كرات من البلاستيك وتمثل فيه ذرات كل عنصر بلون معين وحجم معين .



النماذج الجزيئية شكل (٥ - ١)

تدريب : أرسم متشكلات للصيغة الجزيئية C_5H_{12} (يفضل تكوينها باستخدام النماذج الجزيئية)

الحل :

```
    H   H   H   H   H
    |   |   |   |   |
H - C - C - C - C - C - H
    |   |   |   |   |
    H   H   H   H   H

    H   H   H   H
    |   |   |   |
H - C - C - C - C - H
    |   |   |   |
    H   H   |   H
        H - C - H
            |
            H

            H
            |
        H - C - H
    H       |       H
    |       |       |
H - C - - - C - - - C - H
    |       |       |
    H       |       H
        H - C - H
            |
            H
```

الكشف عن الكربون والهيدروجين فى المركبات العضوية :

تجربة عملية :

ضع فى أنبوبة اختبار قليل من أى مادة عضوية (قماش - جلد - ورق - بلاستيك) واخلطها مع أكسيد النحاس (II) CuO فى أنبوبة اختبار تتحمل الحرارة ثم سخن ثم أمرر الأبخرة والغازات الناتجة على مسحوق كبريتات النحاس (II) اللامائية البيضاء - ثم على ماء الجير (شكل ٥ - ٢).

دون مشاهداتك وماذا تستنتج ؟ ثم أكتب معادلات التفاعل .



تجربة الكشف عن الكربون والهيدروجين فى المركبات العضوية

شكل (٥ - ٢)

المشاهدة :

١ - يتحول لون كبريتات النحاس الأبيض إلى اللون الأزرق مما يدل على امتصاصها لبخار الماء الذى تكون من أكسجين أكسيد النحاس وهيدروجين المادة العضوية .

٢ - يتعكر ماء الجير مما يدل على خروج غاز ثانى أكسيد الكربون الذى تكون من أكسجين أكسيد النحاس وكربون المادة العضوية .

الاستنتاج :

المركب العضوى يحتوى على عنصرى الكربون والهيدروجين :

$$C + 2\,CuO_{(s)} \xrightarrow{\Delta} 2\,Cu_{(s)} + CO_{2(g)}$$

$$2\,H + CuO_{(s)} \xrightarrow{\Delta} Cu_{(s)} + H_2O_{(v)}$$

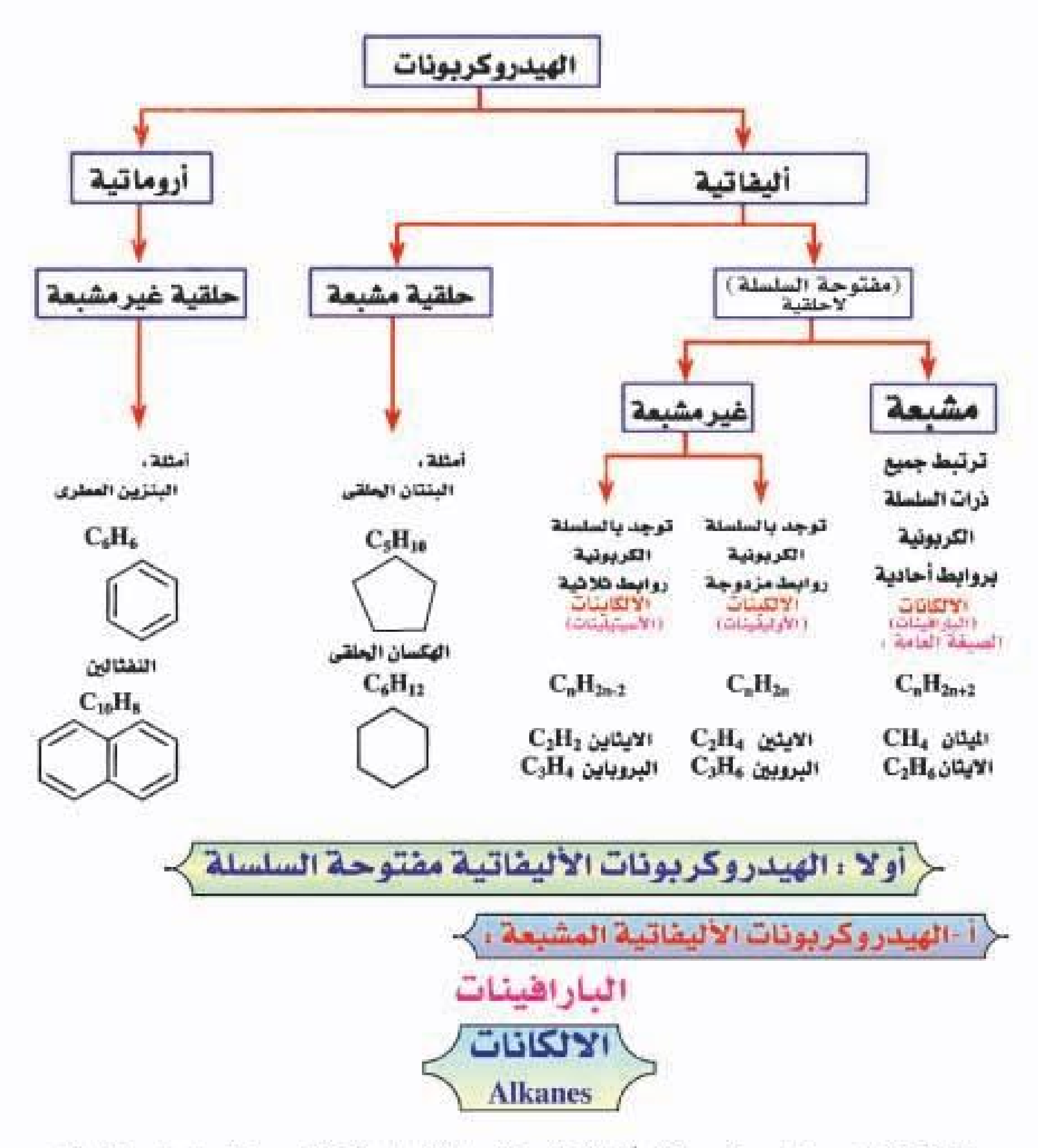
تصنيف المركبات العضوية

يتكون البناء الأساسى لأى مركب عضوى من عنصرى الكربون الهيدروجين فيما يعرف بالهيدروكربونات وتعتبر كافة أنواع المركبات العضوية الباقية مشتقات للهيدروكربونات .

الهيدروكربونات Hydrocarbons

هى مركبات عضوية تحتوى على عنصرى الكربون والهيدروجين فقط .

ويمكن تقسيم الهيدروكربونات إلى الأقسام المبينة فى الجدول التالى و سنتناول دراسة كل قسم منها بالتفصيل بعد ذلك .



أولا : الهيدروكربونات الأليفاتية مفتوحة السلسلة

أ - الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة :

البارافينات

الالكانات
Alkanes

الالكانات هى هيدروكربونات أليفاتية مفتوحة السلسلة الكربونية وترتبط ذرات الكربون فى جزيئاتها بروابط أحادية قوية من نوع سيجما (σ) التى يصعب كسرها لذا فهى مركبات خاملة كيميائياً نسبياً .

ويبين الجدول أسماء وصيغ العشرة مركبات الأولى فى سلسلة الالكانات :

الاسم	الصيغـــــة	C_nH_{2n+2}
ميثان	CH_4	CH_4
ايثان	CH_3-CH_3	C_2H_6
بروبان	$CH_3-CH_2-CH_3$	C_3H_8
بيوتان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	C_4H_{10}
بنتان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_5H_{12}
هكسان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_6H_{14}
هبتان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_7H_{16}
أوكتان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_8H_{18}
نونان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_9H_{20}
ديكان	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$C_{10}H_{22}$

ومن الجدول السابق نلاحظ ما يلى :

١ - جميع الالكانات لها الصيغة العامة C_nH_{2n+2} حيث (n) عدد ذرات الكربون .

٢ - كل مركب يزيد عن الذى يسبقه بمجموعة ميثيلين $(-CH_2)$.

٣ - جميع مركبات السلسلة تنتهى بالمقطع آن (ane) الذى يدل على انتمائه لسلسلة الالكانات أما المقطع الأول من الأسم فيدل غالباً على عدد ذرات الكربون (ميث Meth = 1 ، ايث Eth = 2 بروب Prop = 3 ، بيوت But = 4 ، بنت Pent = 5 .... وهكذا) وتكون الالكانات سلسلة متجانسة.

السلسلة المتجانسة Homologous Series :

هى مجموعة من المركبات يجمعها قانون جزيئى عام وتشترك فى خواصها الكيميائية وتتدرج فى خواصها الفيزيائية مثل (درجة الغليان).

وتلعب الالكانات دوراً هاماً كوقود ومواد أولية تستخدم فى تحضير العديد من المركبات العضوية الأخرى . وتوجد بكميات كبيرة فى النفط الخام . ويتم فصلها عن بعضها بواسطة التقطير التجزيئى .

فالميثان يوجد بنسبة تتراوح بين 50% إلى أكثر من90%فى الغاز الطبيعى المستخدم حالياً كوقود فى المنازل. كما يعبأ البروبان والبيوتان فى اسطوانات ويستخدم أيضاً كوقود. أما الالكانات الأطول فى السلسلة الكربونية فتوجد فى الكيروسين وزيت الديزل وزيوت التشحيم وشمع البارافين .

مجموعة أو شق الالكيل (-R) Alkyl Radical :

هى مجموعة ذرية لا توجد منفردة وتشتق من الالكان المقابل بعد نزع ذرة هيدروجين منه - وتسمى باسم الالكان المشتقة منه باستبدال المقطع (ان) بالمقطع (يل) - ويرمز لها بالرمز (R) وصيغتها العامة C_nH_{2n+1}، ويبين الجدول التالى أمثلة لذلك : -

أمثلة	$(R-)$ شق الكيل C_nH_{2n+1}	$R-H \xrightarrow{-H}$ ألكان C_nH_{2n+2}
كلوريد ميثيل CH_3Cl	ميثيل $-CH_3$	ميثان CH_4
بروميد ايثيل C_2H_5Br	إيثيل $-C_2H_5$	ايثان C_2H_6
يوديد البروبيل C_3H_7I	بروبيل $-C_3H_7$	بروبان C_3H_8
كلوريد بيوتيل C_4H_9Cl	بيوتيل $-C_4H_9$	بيوتان C_4H_{10}

تسمية الالكانات (بنظام الايوباك) :

استخدم الكيميائيون القدماء أسماءا للمركبات العضوية القليلة التى كانوا يعرفونها انذاك وكانت هذه الأسماء تشير غالباً إلى المصدر الذى استخلص منه هذا المركب و عرفت هذه الأسماء بالأسماء الشائعة. ومع التقدم المستمر وكثرة المركبات العضوية أتفق علماء الاتحاد الدولى للكيمياء البحتة والتطبيقية .

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

على إتباع نظام معين فى تسمية أى مركب عضوى تمكن كل من يقرأه أو يكتبه من التعرف الدقيق على بناء هذا المركب .

والاسم الشائع أو القديم للألكانات هو البارافينات ويتبع فى تسميتها الخطوات التالية :

١ - تحدد أطول سلسلة كربونية متصلة (سواء كانت مستقيمة أو متفرعة) ومنها يحدد أسم الالكان .

$$CH_3-CH_2-CH-CH_2-CH_3 \quad (\text{branch } CH_3 \text{ on C3})$$

السلسلة الأساسية هى البنتان

$$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_2-CH_2-CH_3)... $$

السلسلة الأساسية هى الهبتان

٢ - ترقيم ذرات الكربون :

أ - إذا كانت أطول سلسلة كربونية خالية من التفرعات - ترقم ذرات الكربون من أى طرف فى السلسلة الأيمن أو الأيسر .

ب - إذا كانت أطول سلسلة كربونية متصلة بمجموعة ألكيل أو أى ذرات أخرى يبدأ ترقيم السلسلة الكربونية من الطرف الأقرب لمكان التفرع - وتبدأ التسمية برقم ذرة الكربون الذى يخرج منها الفرع مع وضع فاصلة (،) بين كل رقمين وخط قصير (-) بين الرقم والإسم - ثم اسم الفرع - وتنتهى التسمية باسم الالكان.

$$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}H_3$$

2 - ميثيل بنتان

$$CH_3-\overset{3}{C}H(\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_3)-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H_3$$

3 - ميثيل هكسان

٣ - إذا تكررت المجموعة الفرعية فى السلسلة الكربونية تستخدم المقدمات ثنائى أو ثلاثى أو رباعى للدلالة على عدد التكرار .

$$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$$

3,3 - ثنائى ميثيل بنتان

$$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$$

3,2 - ثنائى ميثيل بنتان

٤ - إذا كان الفرع ذرة هالوجين مثل الكلور أو البروم أو مجموعة NO_2 - فيكتب اسمها منتهياً بحرف (و) فيقال كلورو أو برومو أو نيترو .

```
         Cl
         |
   CH3 - C - CH2 - CH3
         |
         Cl
```

2,2 - ثنائى كلوروبيوتان

```
   CH3 - CH - CH3
         |
         Br
```

2 - برومو بروبان

٥ - إذا كانت الفروع مختلفة (مجموعة الكيل وهالوجينات مثلا) فترتب حسب الترتيب الأبجدى لأسمائها اللاتينية، بعد أن يتم الترقيم من الطرف الذى يعطى لكل الفروع أقل مجموع ممكن.

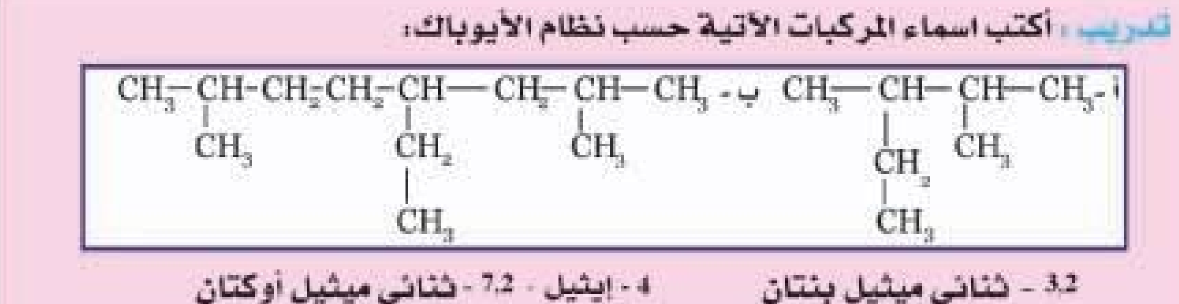
```
               CH3        Cl
               |          |
   H3C - CH2 - C - CH2 - CH - CH3
               |
               CH3
```

2 - كلورو - 4,4 - ثنائى ميثيل هكسان

```
   CH3 - CH - CH - CH3
         |    |
         CH3  Br
```

2 - برومو - 3 - ميثيل بيوتان

تدريب : أكتب اسماء المركبات الآتية حسب نظام الأيوباك:



3,2 - ثنائى ميثيل بنتان

4 - إيثيل - 7,2 - ثنائى ميثيل أوكتان

جـ -

```
   CH3 - CH - CH2 - CH2 - CH - CH3
         |                |
         CH2              CH2
         |                |
         CH3              CH3
```

6,3 - ثنائى ميثيل أوكتان

ء -

```
                     CH3
                     |
   CH3 - CH2 - CH  - C  - CH - CH2 - CH2 - CH3
               |     |    |
               CH3   CH3  CH3
```

3 ,4 ,4 ,5 - رباعى ميثيل أوكتان

وسنتناول بالذكر مثال على الألكانات (الميثان) من حيث تواجدها فى الطبيعة وتحضيرها



هو أول سلسلة الالكانات ويعتبر أبسط المركبات العضوية على الإطلاق - ويكون نسبة كبيرة قد تصل إلى أكثر من 90% من الغاز الطبيعى الموجود فى باطن الأرض أو مصاحباً للبترول . كما يوجد فى مناجم الفحم التى قد تتعرض للانفجار نتيجة اشتعاله ويسمى الغاز أحياناً بغاز المستنقعات لأنه يخرج على هيئة فقاقيع من قاع المستنقعات نتيجة لتحلل المواد العضوية .

تحضير الميثان فى المختبر :

كما يحضر الميثان فى المعمل بالتقطير الجاف لملح اسيتات الصوديوم اللامائية مع الجير الصودى باستخدام جهاز كالمبين بالشكل (٥ - ٣).

$$CH_3COONa_{(s)} + NaOH_{(s)} \xrightarrow[\Delta]{CaO} CH_{4(g)} + Na_2CO_{3(s)}$$

ويلاحظ أن الجير الصودى هو خليط من الصودا الكاوية NaOH والجير الحى (أكسيد الكالسيوم CaO) ولا يدخل الأخير فى التفاعل إنما يساعد على خفض درجة إنصهار الخليط .

أسيتات الصوديوم اللامائية
+
جير صودى
ميثان
ماء
حرارة

شكل (٥ - ٣)

جهاز تحضير غاز الميثان فى المعمل

الخواص العامة للألكانات :

أ - الخواص الفيزيائية :

١ -الألكانات التى تحتوى من 1 : 4 ذرة كربون عبارة عن غازات فى درجة الحرارة العادية فالميثان يستخدم كوقود فى المنازل . أما خليط البروبان والبيوتان فتسال وتعبأ فى اسطوانات تستخدم كوقود . وحيث أن البروبان أكثر تطايرا (اقل فى درجة الغليان) من البيوتان. لذا نجد أن نسبة البروبان تكون أكثر فى المناطق الباردة . أما فى المناطق الدافئة فتحتوى اسطوانات الغاز على نسبة أكبر من البيوتان.

٢- الألكانات التى تحتوى من 5 - 17 ذرة كربون سوائل مثل الجازولين والكيروسين و يستخدما كوقود أيضا .

٣ - المركبات التى تحتوى على أكثر من 17 ذرة كربون مواد صلبة مثل شمع البرافين. أى أنه كلما زاد عدد ذرات الكربون (الكتلة الجزيئية) للألكان زادت درجة الغليان.

٤- الألكانات مواد غير قطبية لا تذوب فى الماء - لذا تغطى الفلزات بالإلكانات الثقيلة مثل الشحم لتحميها من التآكل .

ب- الخواص الكيميائية :

ترتبط ذرات الكربون ببعضها فى الألكانات بروابط من نوع سيجما (σ) القوية التى يصعب كسرها إلا تحت ظروف خاصة - لذا نجد أن الألكانات خاملة نسبيا فى تفاعلاتها الكيميائية .

١- الاحتراق : تحترق الألكانات وتكون ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء - وهى تفاعلات طاردة للحرارة لذا تستخدم كوقود .

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} CO_{2(g)} + 2H_2O_{(v)} + \text{Energy}$$

٢- التفاعل مع الهالوجينات :

تتفاعل الألكانات مع الهالوجينات بالتسخين إلى 400°C أو فى وجود الأشعة فوق البنفسجية (uv) فى سلسلة من تفاعلات الاستبدال (Substitution reactions) ويتوقف الناتج على نسبة كل من الميثان والهالوجين فى خليط التفاعل.

1- $CH_{4(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{(uv)} CH_3Cl_{(g)} + HCl_{(g)}$

كلوريد ميثيل
(كلورو ميثان)

2- $CH_3Cl_{(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{(uv)} CH_2Cl_{2(g)} + HCl_{(g)}$

ثنائى كلورو ميثان
(كلوريد الميثيلين)

3- $CH_2Cl_{2(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{(uv)} CHCl_{3(g)} + HCl_{(g)}$

ثلاثى كلورو ميثان
(الكلوروفورم)

4- $CHCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{(uv)} CCl_{4(l)} + HCl_{(g)}$

رباعى كلورو ميثان
(رابع كلوريد الكربون)

تدريب : ما هى نواتج تفاعل الايثان مع الكلور ، أكتب الصيغ البنائية لها .

استخدامات مشتقات الألكانات الهالوجينية

```
   Br  F
   |   |
H— C — C —F
   |   |
   Cl  F
```

الهالوثان

١- استخدم الكلوروفورم $CHCl_3$ لمدة طويلة كمخدر ، ولكن توقف استخدامه لأن عدم التقدير الدقيق للجرعة اللازمة لكل مريض تسبب فى وفيات كثيرة. ويستخدم حاليا بأمان أكثر مخدر الهالوثان وصيغته $CHBrCl\text{-}CF_3$ وهو (2 - برومو-2-كلورو -1,1,1 - ثلاثى فلوروإيثان) .

٢- يستخدم مركب 1,1,1- ثلاثى كلورو إيثان فى عمليات التنظيف الجاف.

٣- استخدمت الفريونات فى أجهزة التكييف والثلاجات وكمواد دافعة للسوائل والروائح وكمنظفات للأجهزة الألكترونية- والفريونات عبارة عن مشتقات هالوجينية للألكانات مثل CF_4 رابع فلوريد الكربون (رباعى فلوروميثان ولكن أشهرها هو ثنائى كلورو - ثنائى فلوروميثان CF_2Cl_2 وتستخدم الفريونات بكميات كبيرة لرخص ثمنها وسهولة إسالتها - وهى غير سامة ولا تسبب تآكلا فى المعادن، إلا أنها تسببت فى تآكل طبقة الأوزون التى تقى الأرض من أخطار الأشعة فوق البنفسجية - وهناك اتفاقا دوليا يحرم استخدامها بداية من عام 2020

٢- التكسير الحرارى الحفزى : Thermal Catalytic Craking

تجرى هذه العملية أثناء تكرير البترول وذلك لتحويل النواتج البترولية الطويلة السلسلة والثقيلة (الأقل استخداما) إلى جزيئات أصغر وأخف الأكثر استخداما، وتتم عملية التكسير بتسخين منتجات البترول الثقيلة وتحت ضغط مرتفع فى وجود عوامل حفازة فينتج نوعين من المنتجات.

أ - الكانات ذات سلسلة قصيرة تستخدم كوقود للسيارات مثل الجازولين الذى يحتاجه العالم باضطراد مستمر .

ب - الكينات ذات سلسلة قصيرة مثل الإيثين والبروبين التى تقوم عليها صناعات كيميائية كثيرة أهمها صناعة البوليمرات.

$$\underset{\text{أوكتان}}{C_8H_{18(l)}} \xrightarrow[\text{Catalyst}]{\text{Heat - Pressure}} \underset{\text{بيوتين}}{C_4H_{8(g)}} + \underset{\text{بيوتان}}{C_4H_{10(g)}}$$

الأهمية الاقتصادية للألكانات :

١- الحصول على الكربون المجزأ (أسود الكربون) :

يدخل الكربون المجزأ بكميات كبيرة فى صناعة إطارات السيارة وكصبغة فى الحبر الأسود والبويات ورنيش الأحذية . ويمكن الحصول عليه بتسخين الميثان (بمعزل عن الهواء) لدرجة 1000°C .

$$CH_{4(g)} \xrightarrow[\text{No air}]{1000^\circ c} C_{(s)} + 2H_{2(g)}$$

٢- الحصول على الغاز المائى :

الغاز المائى هو خليط من غازى الهيدروجين وأول أكسيد الكربون وهو يستخدم كمادة مختزلة أو وقودا قابلا للإشتعال .

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(v)} \xrightarrow[\text{Catalyst}]{725^\circ c} CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$$

ب- الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة مفتوحة السلسلة :

تقسم الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة مفتوحة السلسلة إلى مجموعتين :

١- مجموعة الألكينات Alkenes وتتميز بوجود رابطة مزدوجة فى السلسلة الكربونية .

٢- مجموعة الألكاينات Alkynes وتتميز بوجود رابطة ثلاثية فى السلسلة الكربونية .

١ - الألكينات Alkenes الأولفينات Olifenes

هى هيدروكربونات توجد بين ذرات الكربون فى جزيئاتها رابطة مزدوجة على الأقل - ويمكن اعتبار الألكينات مشتقات من الألكانات وذلك بانتزاع ذرتى هيدروجين من جزئ الألكان المقابل ولذلك فهى تكون سلسلة متجانسة قانونها العام C_nH_{2n} وكل مركب فى هذه السلسلة يقل عن مثيله فى سلسلة الألكانات بذرتى هيدروجين.

تسمية الألكينات :

١- تتبع نفس الخطوات التى اتبعناها فى تسمية الألكانات ، وهى اختيار أطول سلسلة كربونية ويستبدل المقطع (ان) فى اسم الألكان بالمقطع (ين) فى اسم الألكين على أن يسبق هذا المقطع رقم ذرة الكربون المرتبطة بالرابطة المزدوجة الأقرب إلى بداية السلسلة .

$CH_3—CH=CH_2$ بروبين

$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_3$ 2- بنتين

٢- يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب إلى الرابطة المزدوجة بغض النظر عن موقع أى مجموعات أخرى.

$CH_2(Cl)—CH_2—CH=CH_2$ (Cl على ذرة الكربون الأولى) 4- كلورو -1- بيوتين

$CH_2=CH—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$ 3- مثيل -1- بنتين

وتتميز الألكينات بوجود الرابطة المزدوجة، التى تتكون من رابطتين، إحدى هاتين الرابطتين من نوع سيجما (σ) القوية أما الرابطة الأخرى فهى من نوع باى (π) الضعيفة سهلة الكسر مما يفسر نشاط الألكينات .

ونتناول بالذكر مثال على الألكينات (الإيثين) من حيث تحضيره :

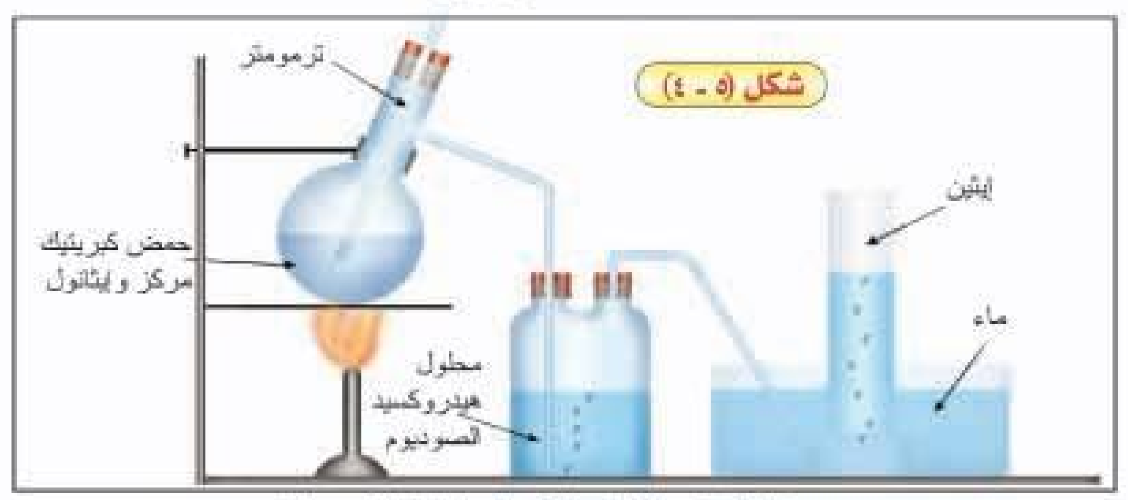
الإيثين C_2H_4 Ethene

الاسم الشائع للإيثين هو الإثيلين - وهو أول مركبات الألكينات .

تحضير الإيثين فى المعمل

يحضر الإيثين بانتزاع الماء من الكحول الإيثيلى بواسطة حمض الكبريتيك المركز الساخن إلى 180°C باستخدام جهاز كالمبين بالشكل (٥ - ٤).

$$C_2H_5OH_{(l)} \xrightarrow[180°C]{Conc.\ H_2SO_4} C_2H_{4(g)} + H_2O_{(v)}$$



جهاز تحضير الإيثين فى المعمل شكل (٥ - ٤)

ويتم هذا التفاعل على خطوتين متتاليتين :

١- يتفاعل الإيثانول مع حمض الكبريتيك المركز مكونا كبريتات إيثيل هيدروجينية .

$$\underset{\text{إيثانول}}{CH_3-CH_2-OH} + \underset{\text{حمض الكبريتيك المركز}}{H-OSO_3H} \xrightarrow[Conc.]{80°C} \underset{\text{كبريتات ايثيل هيدروجينية}}{CH_3-CH_2-O-SO_3H} + H_2O$$

٢- تنحل كبريتات الإيثيل الهيدروجينية بالحرارة ويتكون الإيثين :

$$\underset{\text{كبريتات ايثيل هيدروجينية}}{H-CH_2-CH_2-O-SO_3H} \xrightarrow{180°C} \underset{\text{ايثين}}{H_2C=CH_2} + H_2SO_4$$

خواص الألكينات :

الخواص الفيزيائية :

١- المركبات الأولى من سلسلة الألكينات غازات أما المركبات التى تحتوى من 5 - 15 ذرة كربون فهى سوائل والمركبات الأعلى مواد صلبة .

٢- الألكينات مواد غير قطبية لا تذوب فى الماء وانما تذوب فى المركبات العضوية مثل الأثير والبنزين ورابع كلوريد الكربون .

الخواص الكيميائية :

تعتبر الألكينات أكثر نشاطا من الألكانات ويرجع ذلك إلى احتوائها على روابط من نوع باى (π) الضعيفة سهلة الكسر .

١- الاحتراق : تشتعل الألكينات فى الهواء من خلال تفاعل طارد للحرارة وينتج ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء .

$$C_2H_{4(g)} + 3\,O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2\,CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(v)} + \text{Energy}$$

٢- تفاعلات الإضافة : تتميز الألكينات بقدرتها على الدخول فى تفاعلات بالإضافة مع المواد الأخرى - حيث تنكسر الرابطة باى وتبقى الرابطة سيجما فقط وتتكون مركبات مشبعة ، ومن هذه التفاعلات :

أ) إضافة الهيدروجين :

تتفاعل الألكينات مع الهيدروجين فى وجود عوامل حفازة مثل النيكل أو البلاتين مع التسخين - ويتكون الألكان المقابل، حيث تحتاج كل رابطة (π) مول واحد من الهيدروجين لكسرها مقابل مول من الهيدروكربون.

$$\underset{\text{ايثين}}{CH_2 = CH_{2(g)}} + H_{2(g)} \xrightarrow[150\text{-}300^{\circ}C]{\text{Pt or Ni}} \underset{\text{إيثان}}{CH_3{-}CH_{3(g)}}$$

ب) إضافة الهالوجينات : (الهلجنة)

تتفاعل الهالوجينات مع الألكينات بالإضافة - ويستغل هذا التفاعل للكشف عن الألكينات غير المشبعة فعند رج الإيثين مع البروم المذاب فى رابع كلوريد الكربون يزول لون البروم الأحمر ويتكون 2,1 - ثنائى برومو إيثان عديم اللون .

$$\underset{\text{الإيثين}}{CH_2 = CH_{2(g)}} + Br_{2(l)} \xrightarrow{CCl_4} H - \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - H_{(l)}$$

2,1 (ثنائى برومو إيثان (مركب عديم اللون)

ج) إضافة هاليدات الهيدروجين (الأحماض الهالوجينية) (H^+X^-):

تتفاعل الألكينات بالإضافة مع هاليدات الهيدروجين وهى مادة غير متماثلة حيث تنكسر الرابطة (π) وتتصل ذرة هيدروجين بإحدى ذرتى الكربون فى الرابطة (π) وذرة الهالوجين بذرة الكربون الأخرى ويتكون هاليد الألكيل المقابل - وتتوقف نواتج الإضافة على نوع الألكين.

أ) إذا كان الألكين متماثل (أى أن ذرتى الكربون المتصلتين بالرابطة المزدوجة تحتويان نفس العدد من ذرات الهيدروجين) - فتضيف أى من ذرتى الكربون ذرة الهيدروجين والذرة الأخرى تضيف ذرة الهالوجين .

$$H - \overset{\overset{H}{|}}{C} = \overset{\overset{H}{|}}{C} - H_{(g)} + HBr_{(g)} \longrightarrow H - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - H_{(g)}$$

برومو إيثان

ب) إذا كان الألكين غير متماثل (أى أن ذرتى الكربون المتصلتين بالرابطة المزدوجة تحتويان عددا غير متساو من ذرات الهيدروجين) ، نجد أن ذرة الهيدروجين H^+، تضاف إلى ذرة الكربون الأغنى بالهيدروجين - بينما تتجه ذرة الهالوجين X^-إلى ذرة الكربون الأخرى المتصلة بعدد أقل من ذرات الهيدروجين ، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة ماركو نيكوف .

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-H_{(g)} + HBr_{(g)} \longrightarrow H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{Br}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H_{(l)}$$

بروبين   2- برومو بروبان

قاعدة ماركونيكوف :

عند إضافة متفاعل غير متماثل ($\overset{+}{H}\overset{-}{X}$ أو $\overset{+}{H}\text{-}\overset{-}{O}SO_3H$) إلى ألكين غير متماثل فإن الجزء الموجب(H^+)من المتفاعل يضاف إلى ذرة الكربون الحاملة لعدد أكبر من ذرات الهيدروجين - والجزء السالب(X^-) يضاف إلى ذرة الكربون الحاملة لعدد أقل من ذرات الهيدروجين .

د) إضافة الماء : (الهيدرة الحفزية)

نظراً لأن الماء الكتروليت ضعيف فإن تركيز أيون الهيدروجين الموجب يكون ضعيفاً ولا يستطيع كسر الرابطة المزدوجة لذا لايتم التفاعل إلا فى وسط حامضى لتوفير أيون الهيدروجين الموجب لذا يضاف حمض الكبريتيك المخفف أولاً إلى الايثين فتتكون كبريتات الإيثيل الهيدروجينية التى تتحلل مائياً مكونه الكحول الايثيلى .

١ - إضافة الحمض إلى الإيثين :

$$CH_2{=}CH_{2(g)} + H\text{-}OSO_3H_{(aq)} \xrightarrow[80°C]{\Delta} CH_3-CH_2\text{-}OSO_3H_{(l)}$$

الايثين (الايثيلين)   حمض الكبريتيك   كبريتات ايثيل هيدروجينية

٢ - التحلل المائى لكبريتات الإيثيل الهيدروجينية

$$CH_3-CH_2\text{-}OSO_3H_{(l)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow[110°C]{\Delta} CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH_{(l)} + H_2SO_{4(aq)}$$

كبريتات إيثيل هيدروجينية   الإيثانول (كحول إيثيلى)

وبالجمع

*** هيدرة حفزية**

$$CH_2{=}CH_{2(g)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow[110°C]{H_2SO_4} CH_3-CH_2-OH_{(l)}$$

إيثين (إيثيلين)   إيثانول (كحول إيثيلى)

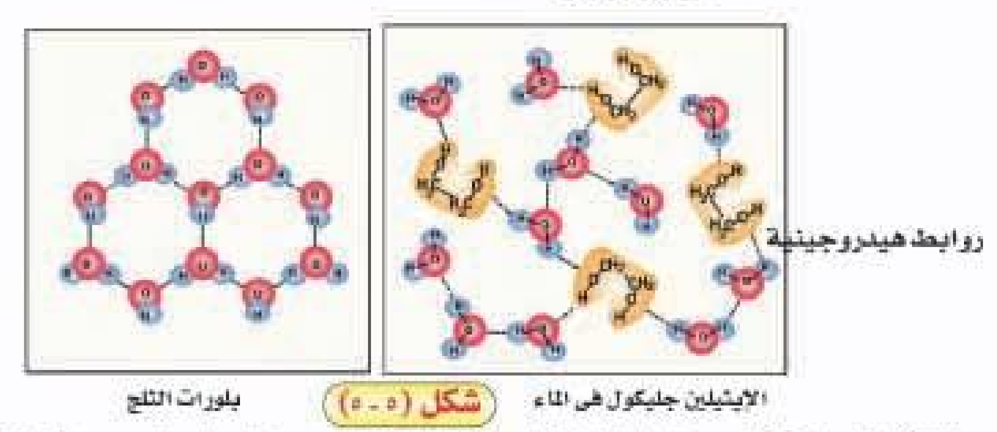
٢ - الأكسدة :

تتأكسد الالكينات بالعوامل المؤكسدة مثل فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 أو برمنجنات البوتاسيوم القلوية البنفسجية $KMnO_4$ وتتكون مركبات ثنائية الهيدروكسيل تعرف بالجلايكولات .

تفاعل باير Baeyr's reaction:

عند إمرار غاز الايثين فى محلول برمنجانات البوتاسيوم فى وسط قلوى يزول لون برمنجانات البوتاسيوم وهو اختبار هام للكشف عن وجود الرابطة المزدوجة.

$$\underset{\text{ايثين}}{H_2C=CH_2} + H_2O + [O] \xrightarrow[\text{وسط قلوى}]{KMnO_4} \underset{\text{ايثلين جليكول}}{HOCH_2-CH_2OH}$$



شكل (٥ - ٥)

والاثيلين جليكول هو المادة الأساسية المانعة لتجمد المياه فى مبردات السيارات حيث أنه يكون روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء فيمنع تجمع جزيئات الماء مع بعضها على هيئة بلورات ثلج كما هو موضح بشكل (٥ - ٥) .

٤ - البلمرة : Polymerization

كلمة بوليمر كلمة لاتينية الأصل معناها عديد الوحدات . وتعتبر عملية البلمرة من التفاعلات الكيميائية الهامة التى فتحت الباب على مصراعيه لتحضير العديد من المنتجات التى ساهمت في إزدهار الحضارة . والبلمرة عبارة عن تجمع عدد كبير من جزيئات مركبات بسيطة يتراوح عددها من المائة حتى المليون لتكوين جزىء كبير عملاق ذات كتلة جزيئية كبيرة ويسمى الجزىء الأولى الصغير بالمونومر ، بينما يسمى الجزئ الكبير الناتج من عملية البلمرة بالبوليمر.

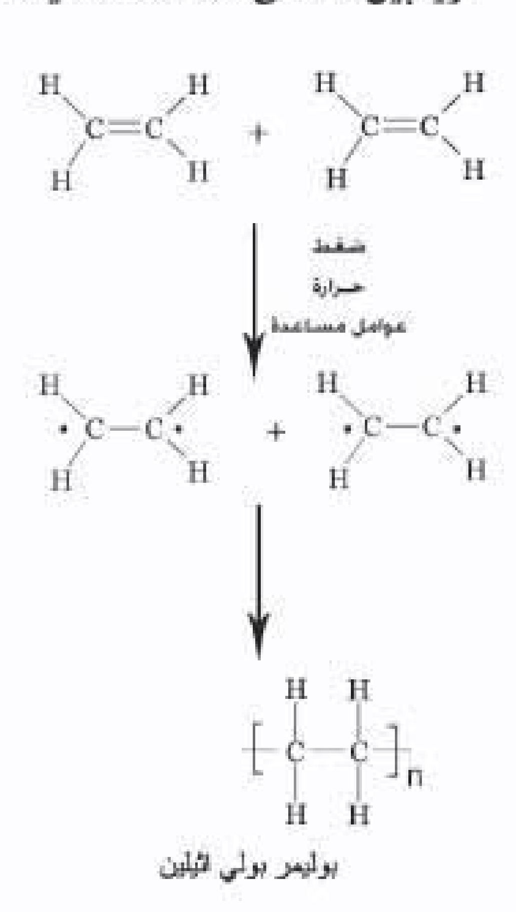
وهناك طريقتين أساسيتين لعملية البلمرة :

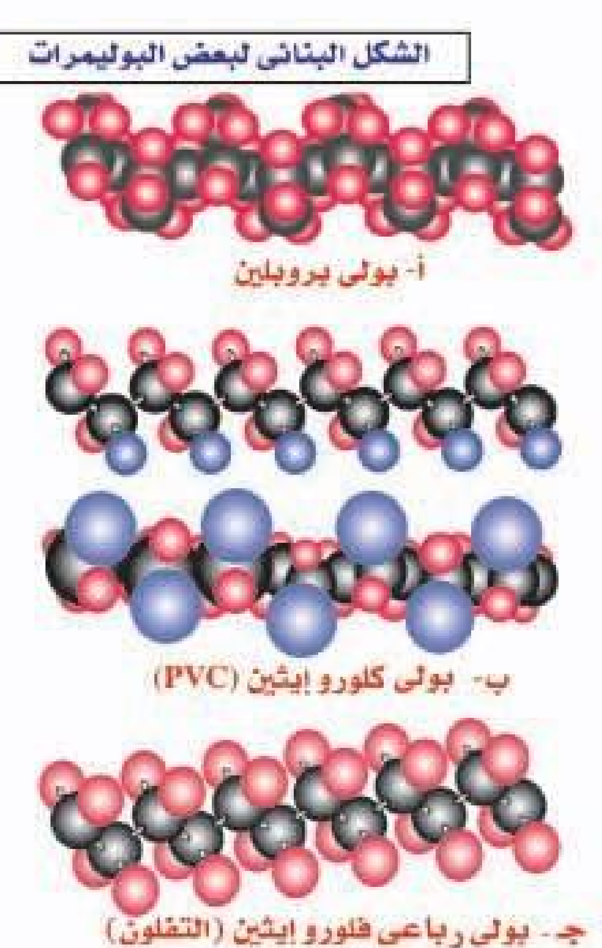
١ - البلمرة بالإضافة : Addition Polymerization

وتتم بإضافة أعداد كبيرة جداً من جزيئات مركب واحد صغير وغير مشبع إلى بعضها

لتكون جزىء مشبع كبير جداً مثل البولى ايثيلين .

وتتميز الالكينات بأنها تكون بوليمرات بالإضافة - فعند تسخين الايثين تحت ضغط كبير (حوالى 10000 atm) فى وجود فوق الأكاسيد كمواد بادئة للتفاعل يتكون البولى ايثيلين الذى تبلغ كتلته الجزيئية 30000 (لاحظ أن الكتلة الجزيئية للايثين = 28 فقط) وتفسر عملية بلمرة الايثين بالإضافة إلى أن الرابطة باى تنكسر ويتحرر الكترونى هذه الرابطة ويصبح لكل ذرة كربون الكترون حر. ثم ترتبط ذرات الكربون عن طريق الكتروناتها الحرة مع بعضها بروابط تساهمية أحادية مكونة سلاسل طويلة من جزيئات البوليمر . ويتبين ذلك فى المعادلات الآتية :





الأشكال البنائية لبعض البوليمرات شكل (٥ - ٦)

ويوضح الجدول التالى بعض مونومرات الألكينات ومشتقاتها الناتجة بالإضافة وأهم استخداماتها.

المونومر	البوليمر	الاسم التجارى	خواصه	استخداماته
ايثين $H_2C=CH_2$	$-[CH_2-CH_2]_n-$ بولى ايثيلين	بولى ايثيلين (PE)	لين ويتحمل المواد الكيميائية	الرقائق والأكياس البلاستيك - الزجاجات البلاستيك - الخراطيم.
بروبين $CH_3CH=CH_2$	$-[CH(CH_3)-CH_2]_n-$ بولى بروبلين	بولى بروبلين (PP)	قوى وصلب	السجاد - المفارش - الشكائر البلاستيك - المعلبات.
كلورو ايثين كلوريد فاينيل $H_2C=CHCl$	$-[CH_2-CHCl]_n-$ بولى كلورو ايثين	PVC بولى فاينيل كلوريد	لين وقوى	مواسير الصرف الصحى والرى - أحذية - خراطيم مياه - عوازل الأرضيات - جراكن الزيوت المعدنية
رباعى فلورو ايثين $F_2C=CF_2$	$-[CF_2-CF_2]_n-$ بولى رباعى فلورو ايثين	تفلون	يتحمل الحرارة - غير قابل للالتصاق - عازل للكهرباء وخامل	تبطين أوانى الطهى (التيفال) - خيوط جراحية.

٢ - البلمرة بالتكاثف : Condensation Polymerization

وتتم بين مونومرين مختلفين يحدث بينهما عملية تكاثف أى ارتباط مع فقد جزىء بسيط مثل الماء - ويتكون بوليمر مشترك Copolymer ويعتبر هو الوحدة الأولى التى تستمر فيها عملية البلمرة بين جزيئاتها وسنتعرض لدراسة هذا النوع فيما بعد .

٢-الألكاينات Alkynes
(الأستيلينات Acetylenes)

هى مجموعة من الهيدروكربونات مفتوحة السلسلة توجد بين ذرات الكربون فى السلسلة الكربونية رابطة ثلاثية واحدة على الأقل . وهى تكون سلسلة متجانسة قانونها العام C_nH_{2n-2} أى أن كل مركب منها يقل ذرتى هيدروجين عن مثيله من الالكينات وبالتالى أربعة ذرات هيدروجين عن مثيله من الالكانات . ونجد أن إحدى الروابط الثلاثية من نوع سيجما القوية إما الرابطتين الأخريين فمن نوع باى الضعيف لذا فهى مركبات شديدة النشاط .

وأول مركبات هذه المجموعة الايثاين C_2H_2 واسمه الشائع هو الاستيلين والذى سميت هذه المجموعة باسمه .

تسمية الالكاينات :

١ - تتبع نفس الطريقة السابقة التى استخدمناها فى تسمية الالكانات بأن نختار أطول سلسلة كربونية متصلة ثم نسمى الالكان المقابل بعد استبدال النهاية (ان) بالنهاية (اين) .

٢ - ترقم السلسلة من الطرف القريب للرابطة الثلاثية بغض النظر عن موقع أى مجموعات متفرعة أخرى .

٢ - يسبق أسم الالكاين رقم ذرة الكربون المتصلة بالرابطة الثلاثية .

$$\mathrm{H{-}C{\equiv}C{-}\underset{Br}{\overset{H}{C}}{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}H}$$

3 - برومو - 1 - بيوتاين

$$\mathrm{H{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}C{\equiv}C{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}\underset{Cl}{\overset{H}{C}}{-}H}$$

5 -كلورو-2-بنتاين

وسنتناول بالذكر مثال على الألكاينات (الأستيلين) من حيث تحضيره وخواصه الكيميائية

الإيثاين (الأستيلين) $H-C\equiv C-H$
Ethyne

تحضير الإيثاين فى المعمل:



تحضير الاستيلين فى المختبر (شكل ٥ - ٧)

يحضر بتنقيط الماء على كربيد الكالسيوم (ثانى كربيد الكالسيوم) باستخدام جهاز كالمبين بشكل (٥ - ٧).

يلاحظ أن الغاز قبل جمعه يمرر أولا على محلول كبريتات نحاس فى حمض كبريتيك مخفف لازالة غاز الفوسفين PH_3 وغاز كبريتيد الهيدروجين H_2S الناتجين من الشوائب الموجودة فى كربيد الكالسيوم.

$$\underset{\text{كربيد كالسيوم}}{CaC_{2(s)}} + 2H\text{-}OH_{(l)} \longrightarrow H-C\equiv C-H_{(g)} + Ca(OH)_{2(aq)}$$

٢ - تحضير الإيثاين فى الصناعة من الغاز الطبيعى المحتوى على نسبة عالية من غاز الميثان بالتسخين لدرجة حرارة أعلى من 1400°C ثم التبريد السريع للناتج

$$2CH_{4(g)} \xrightarrow[\text{تبريد سريع}]{1500^\circ C} C_2H_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

خواص الإيثاين:

أ - الاحتراق : يحترق الإيثاين بلهب مدخن فى الهواء الجوى تكون كمية الأكسجين محدودة وذلك لعدم احتراق الكربون تماما.

$$2C_2H_{2(g)} + \underset{\text{هواء جوى}}{3O_{2(g)}} \xrightarrow{\Delta} 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(v)} + 2C_{(s)}$$

أما إذا كانت كمية الأكسجين وفيرة يحترق الايثاين تماماً معطياً ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء من خلال تفاعل طارد للحرارة .

$$2C_2H_{2(g)} + \underset{\text{أكسجين نقى}}{5O_{2(g)}} \xrightarrow{\Delta} 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + \text{Heat}$$

وتبلغ الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل حوالى 3000°C ولذا يستخدم ما يعرف بلهب الأكسى استيلين فى لحام وقطع المعادن .

ب - تفاعلات الإضافة : نظراً لأن جزىء الايثاين يحتوى على رابطتين باى بجانب الرابطة سيجما . فإنه يتفاعل بالإضافة على مرحلتين حيث تتحول الرابطة الثلاثية إلى رابطة

ثنائية ثم إلى رابطة أحادية وتتضح تفاعلات الاضافة فيما يلى :

أ - الهدرجة فى وجود النيكل المجزأ :

$$H-C\equiv C-H_{(g)} \xrightarrow[Ni]{H_2} \underset{H\ \ \ \ \ \ \ \ H}{\overset{H\ \ \ \ \ \ \ \ H}{C=C}}{}_{(g)} \xrightarrow[Ni]{H_2} H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H_{(g)}$$

ايثاين ايثين ايثان

ب - الهلجنة : يتفاعل الايثاين مع الهالوجينات بشدة وقد يكون التفاعل مصحوباً بلهب وضوء عندما يتفاعل مع الكلور ولكن عندما يمرر غاز الايثاين فى محلول البروم المذاب فى رابع كلوريد الكربون يزال لون البروم الأحمر ويستخدم هذا التفاعل فى الكشف عن عدم التشبع فى جزئ الايثاين .

$$C_2H_{2(g)} + Br_{2(l)} \longrightarrow C_2H_2Br_{2(l)} \xrightarrow{Br_2} C_2H_2Br_{4(l)}$$

ايثاين 2,1- ثنائي برومو ايثين 2,2,1,1 رباعي برومو ايثان

٣ - إضافة الأحماض الهالوجينية أو هاليدات الهيدروجين : (HX)

$$H-C\equiv C_{(g)}-H + HBr_{(g)} \longrightarrow \underset{H\ \ \ \ \ \ \ \ Br}{\overset{H\ \ \ \ \ \ \ \ H}{C=C}}{}_{(g)} \xrightarrow{HBr} H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{Br}{\overset{H}{C}}-Br_{(l)}$$

1 - بروموايثين (بروميد الفاينيل) 1,1 ثنائي برومو ايثان

لماذا لا يتكون 2,1 ثنائى برومو ايثان ...؟ (تذكر قاعدة ماركونيكوف)

الحل :

٤ - إضافة الماء - الهيدرة الحفزية Catalytic Hydration

يتفاعل الايثاين مع الماء بالاضافة وذلك فى وجود عوامل حفز مثل حمض الكبريتيك وكبريتات الزئبق (II) عند 60°C لتكوين الاستالدهيد (الايثانال) .

$$H-C\equiv C-H_{(g)} + H_2O_{(g)} \xrightarrow[HgSO_4\text{-}60^\circ C]{(40\%)H_2SO_4} \left[H-\overset{H}{C}=\overset{OH}{C}-H \right] \longrightarrow CH_3\text{-}CHO_{(l)}$$

كحول الفاينيل
Vinyl alcohol
مركب غير ثابت

ايثانال
(اسيتالدهيد)

ويستغل هذا التفاعل فى صناعة حمض الايثانويك وذلك بأكسدة الايثانال (الاسيتالدهيد)، وذلك لأهميته الحياتية وسوف تتعرف عليها فى نهاية الباب :

$$\underset{\text{اسيتالدهيد}}{CH_3-CHO_{(l)}} \xrightarrow[\text{(Acidified } KMnO_4)]{[O]\ \text{Oxidation}} \underset{\text{حمض ايثانويك}}{CH_3COOH_{(l)}}$$

ويمكن كذلك الحصول على الإيثانول (الكحول الإيثيلى) بإختزال الإيثانال [الاسيتالدهيد]

$$CH_3CHO_{(l)} \xrightarrow[\text{Reduction}]{2H} CH_3CH_2OH_{(l)}$$

ثانياً : الهيدروكربونات الحلقية

أ - الحلقية المشبعة - الالكانات الحلقية Cycloalkanes

الهيدروكربونات التى تحتوى جزيئاتها على ثلاثة ذرات كربون فأكثر يمكن أن توجد فى شكل حلقى. الصيغة العامة للألكانات الحلقية هى C_nH_{2n} وهى نفس الصيغة الجزيئية للالكينات الأليفاتية لذا يجب أن نفرق بينهما عند كتابة صيغتهما الجزيئية . ولا تختلف تسمية الالكانات الحلقية عن مثيلاتها غير الحلقية سوى وضع (سيكلو) فى المقدمة أو (حلقى) فى النهاية لتدل على التركيب الحلقى .

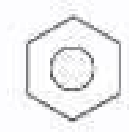
C_6H_{12}	C_5H_{10}	C_4H_8	C_3H_6
هكسان حلقي (سيكلو هكسان)	بنتان حلقي (سيكلو بنتان)	بيوتان حلقي (سيكلو بيوتان)	بروبان حلقي (سيكلو بروبان)

ويلاحظ أن الزوايا بين الروابط فى البروبان الحلقى 60° بينما تساوى 90° فى البيوتان الحلقى وهى تقل عن الزوايا 109.5° الموجودة فى الالكانات غير الحلقية . وتؤدى هذه الزوايا الصغيرة إلى تداخل ضعيف بين الأوربيتالات الذرية وبالتالى يكون الارتباط بين ذرات الكربون ضعيفاً فى هذه المركبات لذا نجد أنها نشيطة للغاية - فالبروبان الحلقى مثلاً يكون مع الهواء خليطاً شديد الاحتراق - بينما البروبان المستقيم السلسلة أقل نشاطاً بكثير أما السيكلو بنتان والسيكلو هكسان فمستقران وثابتان لأن الزوايا بين الروابط تقترب من 109.5° وبالتالى يكون التداخل بين الأوربيتالات قوياً وتتكون روابط سيجما القوية .

ب - الهيدروكربونات الحلقية غير المشبعة (المركبات الأروماتية العطرية) :

ميز الكيميائيون القدماء بين نوعين من المركبات العضوية - المركبات العضوية المشتقة من الأحماض الدهنية وبها نسبة عالية من الهيدروجين وسميت بالمركبات الأليفاتية (الدهنية) ويعتبر الميثان أول أفرادها أما المركبات العضوية الأخرى المشتقة من بعض الراتنجات وبعض المنتجات الطبيعية ولها روائح عطرية مميزة وبها نسبة أقل من الهيدروجين فسميت بالمركبات الأروماتية (العطرية) ويعتبر البنزين العطرى أول أفرادها . وتوجد المركبات العطرية فى شكل حلقة بنزين واحدة أو حلقتين أو أكثر بمشتقاتهم العديدة .

تدريب: اكتب الصيغ الجزيئية لهذه المركبات؟


بنزين عطرى
Benzene


نفثالين
Naphthalene


أنثراسين
Anthracene

ملحوظة : وقود السيارات هو الجازولين الذى يختلف تركيبه تماماً عن البنزين العطرى .

الصيغة البنائية للبنزين :

استغرق التعرف على الصيغة البنائية للبنزين سنوات عديدة - نظراً لأنه يتفاعل بالإضافة وبالإحلال وطول الروابط بين ذرات الكربون وسط بين طول الرابطة الأحادية والمزدوجة - وغيرها من الخواص التى حيرت العلماء مدة طويلة إلى أن توصل العالم الألمانى كيكولى Kekule عام 1965 إلى الشكل السداسى الحلقى الذى تتبادل فيه الروابط المزدوجة والأحادية .

ويمكن الاكتفاء بالشكل :

بنزين

حيث تدل الحلقة داخل الشكل على عدم تمركز الالكترونات الستة عند ذرات كربون معينة .

تحضير البنزين فى الصناعة :

١ - من قطران الفحم :

عند إجراء التقطير الاتلافى للفحم الحجرى (تسخينه بمعزل عن الهواء) - يتحلل إلى غازات وسوائل أهمها مادة سوداء ثقيلة تسمى قطران الفحم - ويتبقى فحم الكوك. وعند إجراء عملية التقطير التجزيئى لقطران الفحم نحصل على مركبات عضوية لها أهمية اقتصادية كبيرة. وما يهمنا هو البنزين الذى نحصل عليه عند درجة $80 - 82°C$.

٢ - من المشتقات البترولية الأليفاتية :

نظراً للطلب الكبير على البنزين العطرى باعتبارها مادة أولية هامة فى الصناعات الكيميائية - أمكن الحصول عليه من المشتقات البترولية الاليفاتية بإحدى طريقتين :

أ - من الهكسان العادى : يمرر الهكسان العادى فى درجة حرارة مرتفعة على عامل حفز يحتوى على البلاتين - وتسمى هذه الطريقة إعادة التشكيل المحفزة Catalytic reforming

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_{3(l)} \xrightarrow[Pt]{Heat} C_6H_{6(l)} + 4H_{2(g)}$$

هكسان عادي — بنزين

ب - بلمرة الايثاين : إمرار الايثاين فى أنبوبة من النيكل مسخنة لدرجة الإحمرار .

$$3C_2H_{2(g)} \xrightarrow[Ni\ tube]{Red\ hot} C_6H_{6(l)}$$

٣ - من الفينول :

وذلك بإمرار بخار الفينول على مسحوق الزنك الساخن الذى يختزل الفينول إلى البنزين.

$$C_6H_5OH_{(s)} + Zn_{(s)} \xrightarrow[\Delta]{Reduction} C_6H_{6(l)} + ZnO_{(s)}$$

فينول — بنزين

تحضير البنزين فى المختبر :

يحضر البنزين نقياً فى المختبر من التقطير الجاف لملح بنزوات الصوديوم مع الجير الصودى (مثل تفاعل تحضير الميثان فى المعمل) .

$$C_6H_5COONa_{(s)} + NaOH_{(s)} \xrightarrow[\Delta]{CaO} C_6H_{6(l)} + Na_2CO_{3(s)}$$

بنزوات صوديوم ← بنزين

تسمية مشتقات البنزين :

١- يسمى مشتق البنزين أحادى الإحلال بذكر أسم الذرة أو المجموعة الداخلة مصحوباً بكلمة بنزين وتهاجم الذرة أو المجموعة الداخلة أى ذرة من الذرات الستة المتكافئة فى الحلقة .

$C_6H_5NO_2$ نيترو بنزين — C_6H_5Cl كلورو بنزين

شق أو مجموعة الآريل : (-Ar) Aryl radical

هو الشق الناتج من نزع ذرة هيدروجين من المركب الأروماتى ويرمز له بالرمز (-Ar) فعند نزع ذرة هيدروجين مثلاً من جزيء البنزين يسمى شق الآريل الناتج شق الفينيل Phenyl(C_6H_5-) .

تدريب : تسمية بعض المركبات الأروماتية :

$CH_3-CH(C_6H_5)-CH_3$ 2 - فينيل بروبان

$C_6H_5-C_6H_5$ ثنائي الفينيل

ما الفرق بين ثنائى الفينيل والنفثالين؟ أكتب الصيغة الجزيئية لكل منهما؟

٢ - إذا كان البنزين ثنائى الإحلال فيوجد فى ثلاثة متشابهات هى أرثو Ortho ويرمز لها (o-) وميتا Meta ويرمز لها (m-) وبارا Para ويرمز لها (p-).

أرثو	6 or 2
ميتا	5 or 3
بارا	4

ويعتمد نوع الناتج على طبيعة المجموعة أو الذرة التى استبدلت ذرة الهيدروجين الأولى (A) وقد وجد أن هناك مجموعات توجه للموقعين أرثو وبارا ومجموعات أخرى توجه للموقع ميتا. ومن المجموعات التى توجه إلى الأرثو والبارا مجموعة الألكيل (R-)، مجموعة الهيدروكسيل (OH-)، ومجموعة الأمينو ($-NH_2$) وذرة الهالوجين (X-).

مثال :

$$2\ C_6H_5CH_{3(l)} + 2Cl_{2(g)} \xrightarrow{Fe} o\text{-}ClC_6H_4CH_{3(l)} + p\text{-}ClC_6H_4CH_{3(l)} + 2HCl_{(g)}$$

طولوين — أرثو-كلوروطولوين — بارا-كلوروطولوين

ومن المجموعات التى توجه للموقع ميتا مجموعة الألدهيد (CHO -)، مجموعة الكيتون (-CO)، مجموعة الكربوكسيل (COOH -) ومجموعة النيترو (- NO2)

مثال :

$$C_6H_5NO_{2(l)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{Fe} m\text{-}ClC_6H_4NO_{2(l)} + HCl_{(g)}$$

نيتروبنزين — ميتا-كلورونيتروبنزين

٣ - إذا كان البنزين ثلاثى الإحلال فلا يمكن استخدام التعبيرات أرثو وميتا وبارا - بل ترقم ذرات الكربون فى الحلقة ونحدد رقم ذرة الكربون المرتبطة بكل مجموعة - ثم ترتب التسمية حسب الحروف الأبجدية باللغة اللاتينية فمثلاً يكتب البروم قبل الكلور، والكلور قبل النيترو.

Cl
NO_2
Br

4 - برومو - 1 - كلورو - 2 - نيترو بنزين

ويلاحظ أن تسمية الأيوباك تأخذ بالتسمية عن طريق الأرقام فقط.

الخواص الفيزيائية للبنزين :

البنزين سائل شفاف لايمتزج بالماء له رائحة مميزة يغلى عند 80°C

الخواص الكيميائية :

يشتعل البنزين مصحوبا بدخان أسود مما يعنى أنه يحتوى على نسبة كبيرة من الكربون.

و يتفاعل البنزين بنوعين من التفاعلات هما الإضافة والإحلال .

أ - تفاعلات الإضافة :

بالرغم من إحتواء جزئ البنزين على روابط مزدوجة إلا أن تفاعلات الاضافة فى البنزين صعبة ولا تحدث إلا تحت ظروف خاصة .

١ - إضافة الهيدروجين (هدرجة) : يتفاعل البنزين مع الهيدروجين بالضغط والحرارة وفى وجود عامل حفاز لينتج الهكسان الحلقى .

$$C_6H_{6(l)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow[\text{Catalyst}]{\text{Heat - Pressure}} C_6H_{12(l)}$$

بنزين — هكسان حلقي

٢ - **الهلجنة :** يتفاعل البنزين مع الكلور أو البروم فى ضوء الشمس ويتكون سداسى هالو الهكسان الحلقى . فمع الكلور يتكون المبيد الحشرى المعروف بالجامكسان .

$$C_6H_{6(l)} + 3\,Cl_{2(g)} \xrightarrow{UV} C_6H_6Cl_{6(l)}$$

سداسى كلورو هكسان حلقى
(الجامكسان)

ب- تفاعلات الاحلال:

تعتبر تفاعلات الإحلال هى التفاعلات المهمة للبنزين لأنها تمكننا من الحصول على مركبات لها أهمية اقتصادية كبيرة-ويتم فى هذه التفاعلات استبدال ذرة هيدروجين أوأكثر بذرات أو مجموعات أخرى.

١-الهلجنة:

$$C_6H_{6(l)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow[UV]{FeCl_3} C_6H_5Cl_{(l)} + HCl_{(g)}$$

كلوروبنزين

يمكن استبدال ذرة أو أكثر من ذرات هيدروجين حلقة البنزين بذرات هالوجين فى وجود عامل حفز مناسب - فيتفاعل البنزين مع الكلور وفى وجود كلوريد الحديد (III) كعامل حفز معطيا الكلوروبنزين.

* تنتج هاليدات الأريل بكميات كبيرة لاستخدامها كمبيدات حشرية ولعل أكثرها استخداماً هو مبيد (D.D.T) المعروف وهو مركب ثنائى كلورو ثنائى فينيل ثلاثى كلوروايثان وترجع سميه (D.D.T) إلى أن الجزء $>CH-CCl_3$ من الجزىء يذوب فى النسيج الذهنى للحشرة فيقتلها. وقد وصف مركب (DDT) بأنه أقبح مركب كيميائى وذلك لمشاكله البيئية المترتبة على إستخدامه.

٢- الألكلة : Alkylation

تفاعل فريدل - كرافت Friedel - Craft

يتفاعل البنزين مع هاليدات الألكيل (RX) فتحل مجموعة الالكيل محل ذرة هيدروجين فى حلقة البنزين ويتكون الكيل بنزين - ويتم هذا التفاعل فى وجود مادة حفازة مثل كلوريد الألومنيوم اللامائى (anhydrous)

$$C_6H_{6(l)} + CH_3Cl_{(g)} \xrightarrow[\text{(anhydrous)}]{AlCl_3} C_6H_5CH_{3(l)} + HCl_{(g)}$$

ميثيل بنزين (طولوين)

٣- النيترة :

يتفاعل البنزين مع حمض النيتريك فى وجود حمض الكبريتيك المركز - فتحل مجموعة النيترو ($-NO_2$) محل ذرة هيدروجين فى حلقة البنزين .

$$C_6H_{6(l)} + \underset{(g)}{\overset{HNO_3}{(HO-NO_2)_{(l)}}} \xrightarrow[50^\circ C]{\text{Conc. } H_2SO_4} C_6H_5NO_{2(l)} + H_2O_{(v)}$$

نيتروبنزين

ويلاحظ أن مركبات عديد النيترو العضوية مواد شديدة الإنفجار لأن جزيئاتها تحتوى على وقودها الذاتي وهو الكربون أما الأكسجين فهو المادة المؤكسدة - مثل هذه المركبات تحترق بسرعة وتنتج كمية كبيرة من الحرارة والغازات فيحدث الانفجار ويعلل ذلك بضعف الرابطة N-O لتكون الرابطتين القويتين C - O فى ثانى أكسيد الكربون والرابطة N-N فى جزئ النيتروجين .

الرابطة	طاقة الربط KJ/mol
N - O	201
C - O	358
N - N	941

ومن مركبات النيترو العضوية المتفجرة التى أنتج منها ملايين الأطنان خلال الحرب العالمية الثانية ومازال إنتاجها مستمراً مادة T.N.T وهى ثلاثى نيترو الطولوين Trinitrotoluene ويحضر بتفاعل خليط النيترة (حمض النيتريك والكبريتيك المركزين بنسبة ١ : ١) مع الطولوين .

$$C_6H_5CH_{3(l)} + 3\,HNO_{3(l)} \xrightarrow[Conc.]{H_2SO_4} C_6H_2(CH_3)(NO_2)_{3(s)} + 3\,H_2O_{(v)}$$

الطولوين (ميثيل بنزين) — ثلاثي نيترو الطولوين TNT

٤- السلفنة : Sulphonation

هى إدخال مجموعة حمض السلفونيك $(-SO_3H)$ محل ذرة هيدروجين فى حلقة البنزين - ويتم ذلك بتفاعل البنزين العطرى مع حمض الكبريتيك المركز فيتكون حمض بنزين السلفونيك.

$$C_6H_{6(l)} + HO{-}SO_3H_{(l)} \xrightarrow{Conc.} C_6H_5SO_3H_{(l)} + H_2O_{(l)}$$

حمض بنزين السلفونيك

* تقوم صناعة المنظفات الصناعية أساساً على مركبات حمض السلفونيك الأروماتية بعد معالجتها بالصودا الكاوية لنحصل على الملح الصوديومى القابل للذوبان فى الماء .

$$R{-}C_6H_4{-}SO_3H_{(l)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow R{-}C_6H_4{-}SO_3^-Na^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

ألكيل حمض بنزين السلفونيك — الملح الصوديومى لألكيل حمض بنزين السلفونيك (المنظف)

ويتضح أن جزيء المنظف يتكون من جزأين (الذيل) وهو عبارة عن السلسلة الهيدروكربونية الطويلة وهى كارهة للماء hydrophobic والجزء الآخر هو الرأس وهو مجموعة متأينة وهى محبة للماء hydrophilic

القذر

الذيل

الرأس

المنظف

جزئ المنظف الصناعى شكل (٥ - ٧)

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}}{\underset{|}{CH}}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$$

الكيل بنزين سلفونات الصوديوم (المنظف)

Sodialkyl benzene Sodium sulphonate (ABS) (للإيضاح فقط)

لا يتحلل بيولوجيا بسهولة

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2CH_2CH_2-CH_2-\underset{\underset{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}}{\underset{|}{CH_2}}}{\underset{|}{CH_2}}}{\underset{|}{CH}}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$$

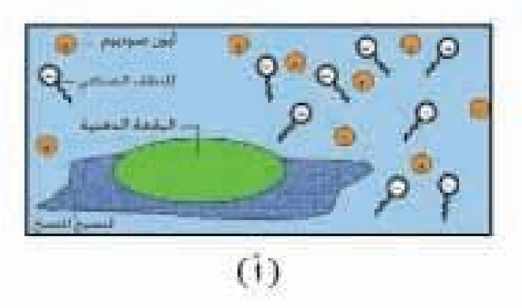
Sodi linear alkylate sodium sulphonate

(LAS) أكثر تحلل بيولوجي

(للإيضاح فقط)

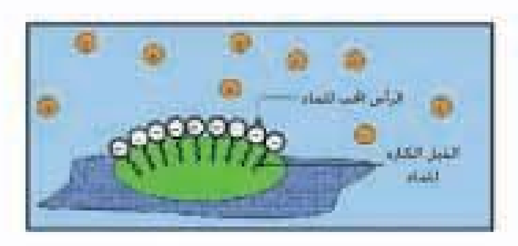
كيفية عمل المنظف الصناعى :

لا يصلح الماء فى إزالة البقع الدهنية من على الأنسجة، لأنها من المواد العضوية، بينما الماء مذيب قطبي، ولهذا تستخدم المنظفات الصناعية. وفيما يلى نوضح دور المنظف الصناعى فى عملية التنظيف.



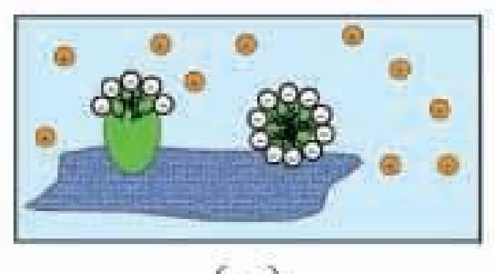
(أ)

١ - إضافة المنظف الصناعى إلى الماء تقلل من توتره السطحي، وهو ما يزيد من قدرة الماء على تندية (بلل) النسيج المراد تنظيفه. كما فى شكل (٥ - ٨ - أ).



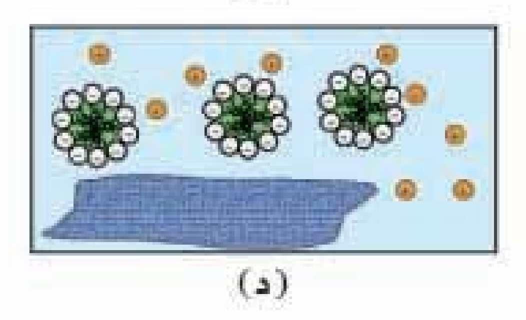
(ب)

٢- ترتب جزيئات المنظف نفسها بحيث يتجه الذيل الكاره للماء من كل جزيء ناحية البقعة الدهنية ويلتصق بها، أما الرأس المحب للماء، فإنه يتجه نحو الماء، وبذلك تتغطى البقعة الدهنية بجزيئات المنظف كما فى شكل (٥ - ٨ - ب).



(جـ)

٣ - يؤدى الاحتكاك الميكانيكى أثناء عملية الغسيل على طرد القاذورات وتكسيرها إلى كرات صغيرة كما فى شكل (٥ - ٨ - جـ).



(د)

٤ - تنفصل الكرات نتيجة للتنافر الحادث بين رؤوس جزيئات المنظف (متشابهة الشحنة) وتتعلق فى الماء على هيئة مستحلب ويتم التخلص منها بعملية الشطف كما فى شكل (٥ - ٨ - د).

كيفية عمل المنظفات الصناعية
شكل (٥- ٨)

تقويم الهيدروكربونات

١ - أكتب الصيغة البنائية لكل من المركبات التالية، ثم أكتب الإسم الصحيح لكل منها تبعاً لنظام الايوباك

أ - 3 - بنتين ب - 1,1 - ثنائى ميثيل إيثين

جـ - 3 - برومو بروبان د - 2 - إيثيل - 3 - ميثيل بيوتان

٢ - أى الصيغ الآتية تمثل الكانات أو الكينات أو الكاينات أو الكانات حلقية :

$C_{40}H_{82} - C_4H_{10} - C_6H_{12} - C_5H_{12} - C_3H_8$

٣ - أكتب الصيغ البنائية التالية بطريقة صحيحة :

أ- $CH_3-CH_3-CH_2-C(CH_3)(CH_3)H_2-CH_3$

ب- $CH-C(=O)-CH_2=CH_2$

جـ- $HC\equiv CH_2-C(=O)-H_2$

د- $C_6H_5-CH_3Cl$

هـ- $C_6H_5-C(=O)=O-C_2H_5$

٤ - أكتب الصيغ البنائية للمركبات الآتية :

أ - 3 - ميثيل - 1 - بنتين .

ب- 4 - بروبيل - 2 - هبتين .

- 4 - ميثيل - 1 - هكسين
- 1 - كلورو-2- فينيل ايثان .
- 4 - كلورو - 4 - ميثيل - 2 - بنتين .

٥ - أكتب الصيغة البنائية للهيدروكربونات الآتية :

أ - هيدروكربون غير حلقى به ست ذرات كربون وأثنان من الروابط المزدوجة .

ب - هيدروكربون غير حلقى به ست ذرات كربون وثلاث روابط ثلاثية .

جـ - هيدروكربون غير حلقى به خمس ذرات كربون ورابطة مزدوجة واحدة .

هـ - هيدروكربون حلقى به خمس ذرات كربون وكل الروابط فيه أحادية .

٦ - أى التفاعلات الآتية يعتبر تفاعل إضافة :

1. $C_4H_{8(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow C_4H_8Cl_{2(g)}$
2. $C_7H_{16(l)} \longrightarrow C_7H_{8(l)} + 4H_{2(g)}$
3. $C_6H_{6(l)} + C_2H_5Cl_{(l)} \longrightarrow C_8H_{10(l)} + HCl_{(g)}$
4. $C_3H_{6(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow C_3H_6Cl_{2(g)}$

٧ ـ يمكن تحضير البنزين من الهكسان العادى بإمراره على عامل حفز فى درجة حرارة مرتفعة بطريقة تسمى إعادة التشكيل . ماهو الألكان الذى يمكن استخدامه لتحضير الطولوين بهذه الطريقة ؟

$$\text{..............................} \xrightarrow[\text{Pt.}]{\Delta} C_6H_5CH_{3(l)} + 4H_{2(g)}$$

الطولوين

٨ - ما عدد مولات الهيدروجين اللازمة للتفاعل مع واحد مول مما يأتى للحصول على مركبات مشبعة :

1. $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$

2. (benzene ring)

3. (cyclohexene ring bearing $CH=CH_2$)

٩ - ما المواد اللازمة لتحضير كل مما يأتى :

أ - (benzene ring with CH_3, O_2N, NO_2, NO_2)

ب - (benzene ring with Cl)

جـ - (benzene ring with CH_3)

د - (benzene ring with SO_3H)

١٠ - أرسم الصيغة البنائية للمونومرات اللازمة لتحضير البوليمرات الآتية :

$$-\!\left(\begin{matrix} H & H \\ | & | \\ C- & C \\ | & | \\ H & H \end{matrix}\right)_n \quad - \quad -\!\left(\begin{matrix} F & F \\ | & | \\ C- & C \\ | & | \\ F & F \end{matrix}\right)_n \quad - \quad -\!\left(\begin{matrix} H & H \\ | & | \\ C- & C \\ | & | \\ H & Cl \end{matrix}\right)_n$$

١١ - أرسم الثلاثة وحدات المتكررة الأولى لبوليمرات الإضافة للمونومرات الآتية :

الايثين - 2,1 - ثنائى كلوروايثين - 2 - مثيل - 1 - بروبين

١٢ - اكتب أسماء المركبات الآتية بنظام الأيوباك :

١- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$

٢- $CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_2-CH_2-CH_3}{|}}{CH}-C\equiv CH$

٣- $CH_3-C\equiv C-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

٤ - Cl, NO_2

٥ - CH_3, Cl

٦ - Br, Br

٧- Cl, Cl, Br

٨- Cl, Br, Br

٩- NO_2, O_2N, CH_3

١٠- $CH_3-CH-CH_2-CH-CH_3$

١١- $CH_3-CH-CH_2-CH_3$

١٣ - علل :

أ - وفرة المركبات العضوية .

ب - الصيغة البنائية أفضل من الصيغة الجزيئية .

ج - الألكانات مركبات مشبعة بينما الألكينات غير مشبعة .

١٤ - أشرح الخطوات التى تجريها للكشف عن عنصرى الهيدروجين والكربون فى مركب عضوى مع كتابة معادلات التفاعل رمزية ومتزنة؟

١٥ - كيف يحضر غاز الميثان فى المعمل . أرسم الجهاز المستخدم وأكتب معادلة التفاعل .

١٦ - وضح كيف يحضر غاز الايثين فى المعمل مع رسم الجهاز المستخدم وكتابة معادلة التفاعل.

١٧ - أشرح تأثير غاز الإيثين على :

١ - محلول البروم　　　　٢ - محلول برمنجنات البوتاسيوم (فى وسط قلوى)

١٨ - كيف تحصل على الإيثانال (الاسيتالدهيد) من الإيثاين .

١٩ - أشرح تفاعل الايثين مع كل من المركبات الآتية :

الهيدروجين - البروم المذاب فى رابع كلوريد الكربون - هاليد الهيدروجين

٢٠ - كيف يحضر البنزين من بنزوات الصوديوم ؟ أكتب معادلة التفاعل .

٢١ - صف مايحدث فى كل من الحالات الآتية موضحاً الظروف اللازم توافرها لإتمام التفاعل.

أ - هدرجة البنزين فى وجود عامل حفاز

ب - سلفنة البنزين .

ج - الحصول على الطولوين من البنزين .

٢٢ - أكتب معادلات رمزية تمثل التفاعلات الآتية :

١ - تفاعل إضافة
٢ - تفاعل بلمرة بالإضافة
٣ - تفاعل نزع
٤ - تفاعل هيدرة حفزية
٥ - تفاعل تكسير حفزى حرارى
٦ - تفاعل أكسدة
٧ - تفاعل إحلال
٨ - تفاعل فريدل - كرافت
٩ - تفاعل باير
١٠ - تفاعل سلفنة
١١ -تفاعل نيترة
١٢ - تفاعل هلجنة
١٣ - تفاعل هدرجة
١٤ - تفاعل نزع للماء

مشتقات الهيدروكربونات

مقدمة :

اعتمد تصنيف المركبات العضوية فى الماضى على خواصها الفيزيائية مثل الرائحة والطعم وبعض خواصها الكيميائية ومع تقدم طرق التحليل الكيميائى وجد أن الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات تعزى إلى وجود مجموعات معينة تسمى المجموعات الوظيفية .

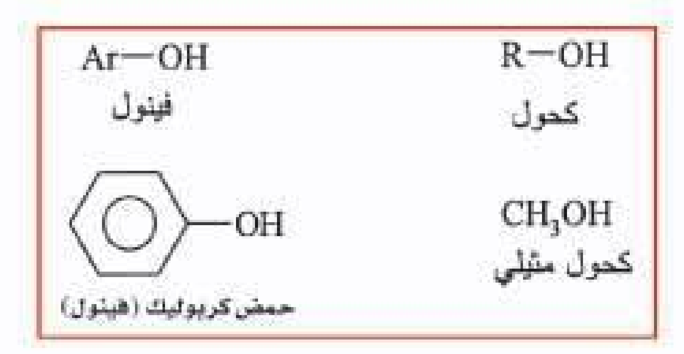
المجموعات الوظيفية أو الفعالة :

هى عبارة عن ذرة أو مجموعة من الذرات مرتبطة بشكل معين وتكون ركنا من جزئ المركب ولكن فاعليتها (وظيفتها) تتغلب على خواص الجزىء بأكمله . وقد صنفت المركبات العضوية إلى مجموعات يختص بكل منها مجموعة وظيفية معينة ويبين الجدول التالى أقسام المركبات العضوية والمجموعة الوظيفية المميزة لكل قسم .

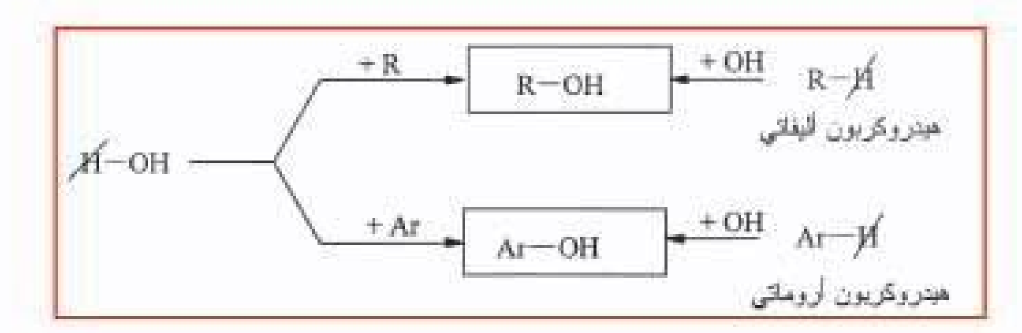
القسم	الصيغة العامة	المجموعة الوظيفية	مثال
الكحولات	$R-OH$	الهيدروكسيل $-OH$	CH_3OH كحول مثيلي
الفينولات	$Ar-OH$	الهيدروكسيل $-OH$	(حلقة بنزين - OH) الفينول
الأثيرات	$R-O-R$	الأثيرية $-O-$	CH_3-O-CH_3 اثير ثنائي الميثيل
الألدهيدات	$R-CHO$	الفورميل $-\overset{H}{\overset{\vert}{C}}=O$	CH_3-CHO أسيتالدهيد
الكيتونات	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-R$	الكربونيل $-\overset{\vert}{C}=O$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_3$ أسيتون
الأحماض الكربوكسيلية	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$	الكربوكسيل $-COOH$	CH_3COOH حمض الأسيتيك
الاسترات	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OR$	الأستر $-COOR$	$CH_3COOC_2H_5$ استر اسيتات الإيثيل
الأمينات	$R-NH_2$	الأمين (أمينو) $-NH_2$	$C_2H_5NH_2$ ايثيل أمين

الكحولات والفينولات

الكحولات والفينولات مركبات عضوية تحتوى جزيئاتها على مجموعة أو أكثر من مجموعات الهيدروكسيل - فإذا اتصلت مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة ألكيل (R) سمى المركب كحولاً ، أما إذا اتصلت بمجموعة آريل (Ar) سمى المركب فينولاً .



ويمكن اعتبار الكحولات والفينولات إما مشتقات من الماء باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة الكيل أو أريل - أو مشتقات هيدروكسيلية للهيدروكربونات الأليفاتية أو الأروماتية وذلك باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة هيدروكسيل أو أكثر .



١) الكحولات Alcohols

التسمية :

هناك طريقتان لتسمية الكحولات وهى :

أ- التسمية تبعاً لمجموعة الألكيل (التسمية الشائعة) :

وتسمى فيها الكحولات تبعاً لمجموعة الألكيل تسبقها كلمة كحول مثل كحول ميثيلى CH_3OH وكحول ايثيلى . C_2H_5-OH

ب - التسمية تبعا لنظام الأيوباك :

يشتق اسم الكحول من الألكان المقابل (المحتوى على نفس العدد من ذرات الكربون) ثم تضاف النهاية (ول) مثل CH_3OH ميثانول ، C_2H_5OH ايثانول . ويجب عند التسمية ترقيم السلسلة الكربونية من الطرف القريب لمجموعة الهيدروكسيل .

فمن البنتان يمكن اشتقاق عدة إيزوميرات كحولية مختلفة منها :

1 - بنتانول $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

2 - بنتانول $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{|}{\underset{OH}{CH}}-CH_3$

3 - بنتانول $CH_3-CH_2-\underset{|}{\underset{OH}{CH}}-CH_2-CH_3$

ملحوظة : فى التسميات الشائعة اصطلح على أن يطلق اسم أيزو على شق الألكيل إذا كانت ذرة كربون مجموعة الهيدروكسيل متصلة بذرتى كربون.

$CH_3-\underset{|}{\underset{CH_3}{CH}}-OH$

كحول ايزوبروبيلي

أو 2 -بروبانول

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$

كحول بروبيلي عادي

أو 1 -بروبانول

تدريب :

١- اكتب الاسم الشائع والاسم بنظام الأيوباك للكحولات الآتية:

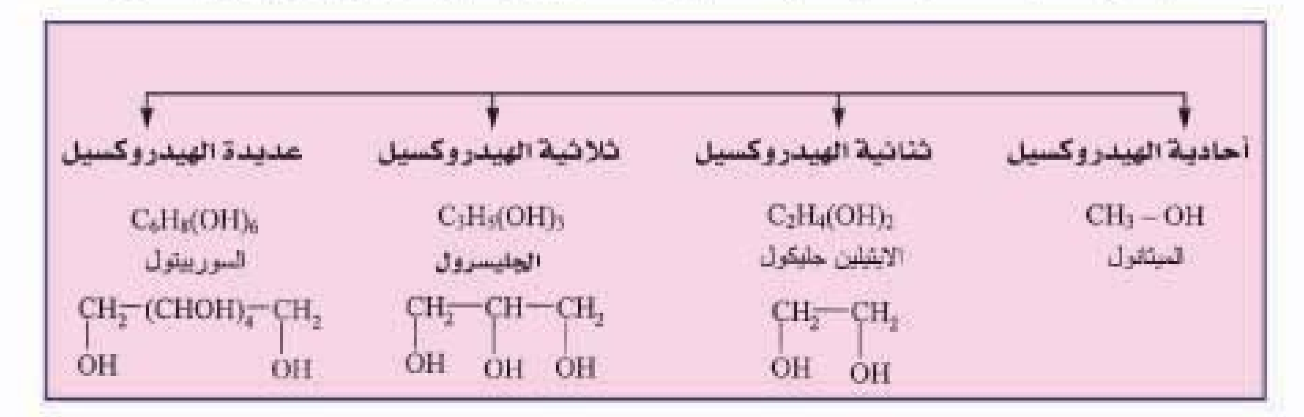
$CH_3-CH_2-\underset{|}{\underset{OH}{CH}}-CH_3$ $CH_3-\underset{|}{\underset{OH}{CH}}-CH_3$

٢- اكتب الصيغة البنائية للكحولات الآتية:

كحول أيزو بنتيلى ، 2 ، 2 - ثنائى ميثيل -1- بيوتانول

تصنيف الكحولات

يمكن تصنيف الكحولات بحسب عدد مجموعات الهيدروكسيل فى الجزىء إلى أربعة أنواع :



تصنيف الكحولات أحادية الهيدروكسيل إلى ثلاثة أنواع وذلك حسب نوع الكاربينول (ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل) .





٣- $(CH_3)_2CH-CH_2-OH$	كحول أولى أحادى الهيدروكسيل.
٤- $C_6H_8(OH)_6$	كحول عديد الهيدروكسيل.
٥- $CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-OH$	كحول ثالثى إحادى الهيدروكسيل.

الكحولات الأولية أحادية الهيدروكسيل

مثال : الكحول الايثيلى (الإيثانول)

C_2H_5OH

يعتبر الإيثانول أقدم المركبات العضوية التى حضرت صناعياً فقد حضره قدماء المصريين منذ أكثر من ثلاثة آلاف عام من تخمر المواد السكرية والنشوية .

طرق تحضير الإيثانول فى الصناعة :

١ - بالتخمر الكحولى :

ينتج حوالى 20% من الإيثانول على مستوى العالم من عمليات التخمر الكحولى للمواد السكرية والنشوية خاصة فى البلدان التى تكثر فيها زراعات قصب السكر والبنجر والذرة وفى مصر يحضر الإيثانول من المولاس . وهو المحلول السكرى المتبقى بعدما يستخلص منه السكر (وذلك فى مصانع شركة السكر والتقطير المصرية - بالحوامدية) وتجرى عملية التخمر Fermentation بإضافة الخميرة (إنزيم الزيميز) Zymase enzyme إلى المولاس (سكروز) فيتكون الايثانول وثانى أكسيد الكربون تبعا للخطوات التالية :

$$\underset{\text{سكروز}}{C_{12}H_{22}O_{11(s)}} + H_2O_{(l)} \xrightarrow[H^{(+)}]{\text{Hydrolysis}} \underset{\text{جلوكوز}}{C_6H_{12}O_{6(aq)}} + \underset{\text{فركتوز}}{C_6H_{12}O_{6(aq)}}$$

$$\underset{\text{جلوكوز}}{C_6H_{12}O_{6(aq)}} \xrightarrow[\text{Zymase enzyme}]{\text{yoast}} \underset{\text{كحول ايثيلي}}{2\,C_2H_5OH_{(l)}} + 2\,CO_{2(g)}$$

٢ - هيدرة الإيثين :

وهى الطريقة الشائعة لتحضير الإيثانول. وتجرى فى معظم البلدان النفطية - فعند تكسير Cracking المواد البترولية الكبيرة السلسلة ينتج غاز الإيثين - وبإجراء الهيدرة الحفزية باستخدام حمض الكبريتيك أو الفوسفوريك يتكون الإيثانول .

$$\boxed{\text{منتجات بترولية}} \xrightarrow{Cracking} CH_2 = CH_{2(g)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow[110°C]{dil.\ H_2SO_4} C_2H_5OH_{(v)}$$

لذا يعتبر الإيثانول من البتروكيماويات (وهى الكيماويات التى تصنع من البترول)

ملحوظة : الإيثين هو الألكين الوحيد الذى يعطى كحول أولى بالهيدرة الحفزية - أما بقية الألكينات فتعطى كحولات ثانوية أو ثالثية (قاعدة ماركونيكوف) :

$$\underset{\text{بروبين}}{CH_3-CH=CH_{2(l)}} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{2-بروبانول (كحول ثانوي)}}{CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_{3(l)}}$$

$$\underset{\text{2-ميثيل-2-بيوتين}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_{3(l)}} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{2-ميثيل-2-بيوتانول (كحول ثالثي)}}{CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_{3(l)}}$$

الكحول المحول (Converted alcohol) :

أو السبرتو الأحمر Red spirit

تفرض ضريبة إنتاج عالية على الإيثانول النقى الذى تركيزه 96% للحد من تناوله فى المشروبات الكحولية لما لها من اضرار صحية واجتماعية جسيمة. ولكن نظراً للاستخدامات العديدة للايثانول كوقود وفى كثير من الصناعات الكيماوية وكمذيب عضوى يمكن استخدامه بثمن اقتصادى بعد أن تضاف إليه بعض المواد السامة مثل الميثانول (يسبب الجنون والعمى) والبيريدين (رائحته كريهة) وبعض الصبغات لتلوينه . وهذه الاضافات لايمكن فصلها عن الايثانول إلا بعمليات كيميائية معقدة . بجانب أن القانون يعاقب عليها .

الطريقة العامة لتحضير الكحولات :

بتسخين هاليدات الألكيل ، التى يتكون شقها الألكيلى من الشق الألكيلى للكحول المطلوب مع المحاليل المائية للقلويات القوية ، فتحل مجموعة الهيدروكسيل محل شق الهاليد ويتكون الكحول المقابل.

$$RX + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} R{-}OH + KX$$

حيث R = شق الألكيل ، X = شق الهاليد

أمثلة :

$$CH_3CH_2Br_{(l)} + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2OH_{(aq)} + KBr_{(aq)}$$

بروميد ايثيل — إيثانول (كحول أولى)

$$(CH_3)_2CH{-}Br_{(l)} + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} (CH_3)_2CH{-}OH_{(aq)} + KBr_{(aq)}$$

2-برومو بروبان — 2- بروبانول (كحول ثانوى)

$$(CH_3)_3C{-}Cl_{(l)} + KOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} (CH_3)_3C{-}OH_{(aq)} + KCl_{(aq)}$$

2 - كلورو - 2 - ميثيل بروبان — 2 - ميثيل - 2 - بروبانول (كحول ثالثى)

ملحوظة : ترتب الهالوجينات حسب سهولة إنتزاعها من هاليد الألكيل كما يلى:

يود > بروم > كلور

أى أن يوديدات الألكيل أسهلها فى التحلل.

تدريب :

ما هو هاليد الألكيل المناسب لتحضير الكحولات الآتية (اكتب معادلة التفاعل):

(١) الميثانول. (٢) 2-بيوتانول. (٣) 2-ميثيل -2- بنتانول.

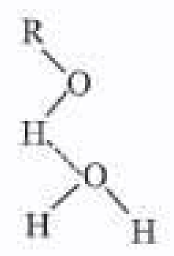
الخواص العامة للكحولات :

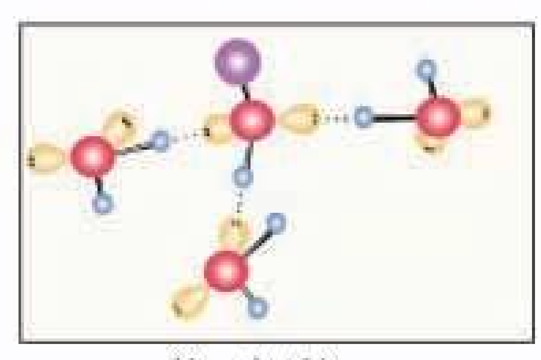
الخواص الفيزيائية :

الكحول	درجة الغليان
$C_2H_5(OH)$ إيثانول	78°C
$C_2H_4(OH)_2$ إيثلين جليكول	197°C
$C_3H_5(OH)_3$ الجليسرول	290°C

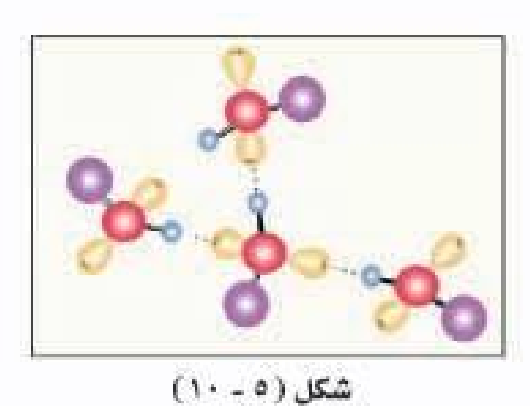
الكحولات مواد متعادلة عديمة اللون - المركبات الأولى منها سوائل خفيفة تمتزج بالماء امتزاجا تاما - أما المركبات المتوسطة فسوائل زيتية القوام - والمركبات العالية مواد صلبة ذات قوام شمعى .

وتختلف الكحولات (خاصة المركبات الأولى منها) عن الألكانات فى أن الكحولات تذوب فى الماء- وبارتفاع درجات غليانها ، ويعزى ذلك لوجود مجموعة الهيدروكسيل القطبية التى لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئات الكحول وبعضها كما فى شكل (٥ - ١٠) مما يسبب ارتفاع درجات غليانها. أو تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء مما يتسبب فى ذوبانها فى الماء كما فى شكل (٥ - ٩) . بزيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل فى جزئ الكحول يزداد ذوبانه فى الماء وترتفع درجة غليانه.




شكل (٥ - ٩)

الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الكحول وجزيئات الماء


شكل (٥ - ١٠)

الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الكحول و بعضها.

ترسب مادة بيضاء صلبة هى ايثوكسيد الصوديوم الذى يمكن تحليله مائيا إلى الايثانول وهيدروكسيد الصوديوم.

$$C_2H_5ONa_{(l)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(l)} + NaOH_{(aq)}$$

ب) تكوين الأستر:

تتفاعل الكحولات مع الأحماض العضوية لتكوين الأسترات وفى هذا التفاعل تنفصل من جزىء الكحول ذرة هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل ومن جزىء الحمض تنفصل مجموعة هيدروكسيل .

وأمكن إثبات ذلك عندما عولج الكحول الإيثيلى المحتوى على نظير الأكسجين الثقيل * (O^{18}) بحمض الإيثانويك الذى يحتوى على الأكسجين العادى (O^{16}) فوجد أن أكسجين الماء الناتج أكسجين عادى .

$$CH_{3(l)}-CO\boxed{OH+H}\overset{*}{O}C_2H_{5(l)} \xrightarrow[Conc]{H_2SO_4} CH_{3(aq)}-CO\overset{*}{O}C_2H_5 + H_2O_{(l)}$$

حمض إيثانويك   إيثانول

وتفاعل تكوين الأستر تفاعل منعكس لذا يضاف حمض الكبريتيك المركز لمنع التفاعل العكسى وبذلك يستمر تكوين الأستر (وسندرس الاسترات بشئ من التفصيل لاحقا) .

٢- تفاعلات خاصة بمجموعة الهيدروكسيل :

نظرا لاحتواء الكحولات على مجموعة الهيدروكسيل فأنها تتفاعل مع الأحماض الهالوجينية (HX).

فيتفاعل الإيثانول مع حمض الهيدروكلوريك المركز الذى يضاف إليه كلوريد الخارصين كعامل حفز مكونا كلوريد الإيثيل .

$$C_2H_5OH_{(l)} + HCl_{(l)} \xrightarrow{ZnCl_2} C_2H_5Cl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

تدريب : كيف تحول كلوريد الإيثيل إلى الإيثانول والعكس ؟

٢- تفاعلات خاصة بمجموعة الكاربينول ($-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$) :

تتأكسد الكحولات بالعوامل المؤكسدة مثل ثانى كرومات البوتاسيوم أو برمنجنات البوتاسيوم المحمضتين بحمض الكبريتيك المركز وتختلف نواتج الأكسدة تبعا لنوع الكحول.

ويتركز فعل العامل المؤكسد على ذرات الهيدروجين المتصلة بمجموعة الكاربينول ويحولها إلى مجموعات هيدروكسيل - ولكن عندما تتصل مجموعتى هيدروكسيل بذرة كربون واحدة يكون المركب الناتج غير ثابت وسرعان ما يفقد جزئ ماء ويتحول إلى مركب ثابت .

أ - أكسدة الكحولات الأولية :

تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين لأن مجموعة الكاربينول تكون متصلة بذرتى هيدروجين فعندما تتأكسد ذرة الهيدروجين الأولى يتكون الألدهيد وعندما تتأكسد ذرة الهيدروجين الثانية أيضا يتكون الحمض - فالايثانول يتأكسد أولا إلى الأسيتالدهيد ثم إلى حمض الإيثانويك .

تدريب عملى : ضع فى أنبوبة اختبار 3 ml من الإيثانول ثم أضف إليها كمية مماثلة من محلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المركز - ثم سخنها فى حمام مائى لمدة عشر دقائق - تلاحظ تغير اللون من البرتقالى إلى الأخضر وظهور رائحة الخل (حمض الإيثانويك). أما إذا استخدمت برمنجنات البوتاسيوم المحمضة كمادة مؤكسدة تلاحظ زوال لونها البنفسجى .

$$CH_3-CH_2-OH_{(l)} \xrightarrow{[O]} \left[CH_3-CH(OH)-OH\right] \xrightarrow{-H_2O} CH_3-CH=O_{(l)} \xrightarrow{[O]} CH_3-C(OH)=O_{(l)}$$

مركب غير ثابت — أسيتالدهيد — حمض ايثانويك

يستخدم هذا التفاعل للكشف عن تعاطى السائقين للكحولات - حيث يسمح لهم بنفخ بالون من خلال أنبوبة بها مادة السليكاجل مشبعة بثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض

الكبريتيك ثم تترك البالونة ليخرج منها زفير السائق فإذا كان السائق مخموراً تغير لون ثانى كرومات البوتاسيوم داخل الأنبوبة من اللون البرتقالى إلى اللون الأخضر.



الكشف عن تعاطى السائقين للكحوليات شكل (٥ - ١١)

ب- أكسدة الكحولات الثانوية :

حيث أن مجموعة الكاربينول فى الكحولات الثانوية تتصل بذرة هيدروجين واحدة فتتم الأكسدة فى خطوة واحدة وذلك بنفس الطريقة السابقة ويتكون الكيتون فمثلاً يتأكسد الكحول الأيزوبروبيلى إلى الأسيتون (البروبانون) .

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-OH_{(l)} \xrightarrow{[O]} \left[CH_3-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-OH \right] \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2C=O_{(l)}$$

(كحول ايزوبروبيلى)　　(مركب غير ثابت)　　اسيتون

جـ - أكسدة الكحولات الثالثية :

حيث أن مجموعة الكاربينول لا تتصل بذرات هيدروجين لذا فهى لا تتأكسد تحت هذه الظروف.

٤- تفاعلات خاصة بجزئ الكحول كله :

تتفاعل الكحولات مع حمض الكبريتيك المركز ويتوقف ناتج التفاعل على عدد جزيئات الكحول ودرجة الحرارة فعندما تكون الحرارة $180°C$ ينتزع جزيء ماء من كل جزيء واحد من الكحول.

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH_{(l)} \xrightarrow[180°C]{H_2SO_4\,conc.} H_2C=CH_{2(g)} + H_2O_{(v)}$$

ملحوظة :

إذا كانت الحرارة 140°C فإن حمض الكبريتيك المركز ينتزع جزيء ماء من كل جزيئين من الكحول .

$$\begin{matrix} C_2H_5OH \\ C_2H_5OH_{(\ell)} \end{matrix} \xrightarrow[140^{\circ}C]{H_2SO_4\ Conc.} C_2H_5-O-C_2H_{5(g)} + H_2O_{(v)}$$

اثير ثنائي الايثيل

الأهمية الاقتصادية للكحول الايثيلي :

١- كمذيب للمركبات العضوية مثل الزيوت والدهون وفى الصناعات الكيميائية مثل صناعة الأدوية والطلاء والورنيش .

٢- يستخدم فى محاليل تعقيم الفم والأسنان عن طريق المضمضة كمادة مطهرة وذلك لقدرته على قتل الميكروبات .

٣- يستخدم الإيثانول فى صناعة الروائح العطرية والمشروبات الكحولية ويجب أن ننوه هنا إلى خطورة تناول المشروبات الكحولية لما لها من أضرار فتاكة على صحة الإنسان مثل تليف الكبد وسرطان المعدة والمرىء .

٤- يخلط مع الجازولين ويستخدم كوقود للسيارات فى بعض البلدان مثل البرازيل .

٥- يدخل فى تكوين الكحول المحول (85% إيثانول + 5% ميثانول + 1% إضافات + لون 9 % ورائحة وماء) الذى يستخدم كوقود منزلى وفى بعض الصناعات الكيميائية .

٦- تملأ به الترمومترات التى تقيس درجات الحرارة المنخفضة حتى 50°C - وذلك لانخفاض درجة تجمده (110.5°C -) .

الكحولات ثنائية الهيدروكسيل :

مثال : الإيثيلين جليكول

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

2,1 - ثنائى هيدروكسى إيثان

١- يستخدم فى مبردات السيارات فى المناطق الباردة كمادة مانعة للتجمد.

٢- نظرا للزوجته الشديدة يستخدم فى سوائل الفرامل الهيدروليكية وأحبار الأقلام الجافة وأحبار الطباعة .

٣- يحضر منه بوليمر بولى إيثيلين جليكول (PEG) الذى يدخل فى تحضير ألياف الداكرون وأفلام التصوير وأشرطة التسجيل .

الكحولات ثلاثية الهيدروكسيل :

مثال : الجليسرول

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

1, 3,2 - ثلاثى هيدروكسى بروبان

١- يستخدم كمادة مرطبة للجلد فى مستحضرات التجميل والكريمات .

٢- يدخل فى صناعة النسيج لأنه يكسب الأقمشة المرونة والنعومة .

٣ - تجرى عليه عملية النيترة بواسطة خليط من حمضى الكبريتيك والنيتريك المركزين لتحضير مفرقعات النيتروجليسرين (ثلاثى نترات الجلسرين).

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH_{(l)} \end{matrix} + 3\,HO-NO_{2(l)} \xrightarrow[H_2SO_4]{Conc.} \begin{matrix} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ CH-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_{2(l)} \end{matrix} + 3\,H_2O_{(l)}$$

كما يستخدم النيتروجليسرين أيضاً لتوسيع الشرايين فى علاج الأزمات القلبية .

المركبات عديدة الهيدروكسيل :

تعتبر الكربوهيدرات مواد الدهيدية أو كيتونية عديدة الهيدروكسيل أى أنها تحتوى على أكثر من مجموعة هيدروكسيل بجانب مجموعة ألدهيد أو مجموعة كيتون مثال ذلك سكر الجلوكوز أو سكر الفركتوز $C_6H_{12}O_6$.

$CH_2 - OH$ | $C = O$ | $(CHOH)_3$ | $CH_2 - OH$ الصيغة البنائية المكثفة للفركتوز	CHO | $(CHOH)_4$ | CH_2OH الصيغة البنائية المكثفة للجلوكوز

الفينولات Phenols

الفينولات مركبات هيدروكسيلية أروماتية تتصل فيها مجموعة هيدروكسيل أو أكثر مباشرة بذرات كربون حلقة البنزين .

OH بيروجالول (حلقة بنزين بها ثلاث مجموعات OH)	OH كاتيكول (حلقة بنزين بها مجموعتا OH)	OH فينول

وسنتناول بالدراسة الفينول كمثال لهذه المجموعة .

الفينول (حمض الكربوليك) $C_6H_5\text{-}OH$

الفينول مركب عضوى له أهمية صناعية كبيرة لاستخدامه كمادة أولية فى تحضير كثير من المنتجات مثل البوليمرات والأصباغ والمطهرات ومستحضرات السلسليك (كالأسبرين) وحمض البكريك .

طرق الحصول على الفينول :

١ - من التقطير التجزيئى لقطران الفحم .

٢ - من المركبات الهالوجينية الأروماتية بتحليلها مائيا وذلك بتسخينها مع هيدروكسيد الصوديوم فى درجة حرارة مرتفعة 300°C وضغط عال 300 atm .

$$C_6H_5Cl_{(l)} + NaOH_{(aq)} \xrightarrow[300\ atm]{300^\circ C} C_6H_5OH_{(v)} + NaCl_{(aq)}$$

كلوروبنزين — فينول

الخواص الفيزيائية:

الفينول مادة صلبة كاوية للجلد لها رائحة مميزة - ينصهر عند 43°C شحيح الذوبان فى الماء ويزداد ذوبانه فى الماء برفع درجة الحرارة حتى يمتزج به تماماً عند 65°C .

الخواص الكيميائية :

١ - حامضية الفينول مقارنة بالكحول :

من المعروف أن الخاصية الحامضية ترجع إلى وجود أيون الهيدروجين الموجب ، ويتبين من الجدول التالى أن كلاً من الكحول والفينول يتفاعل مع الفلزات القوية مثل الصوديوم ويخرج الهيدروجين ، ويرجع ذلك إلى قطبية الرابطة (O-H) وتزداد هذه الخاصية فى الفينولات والدليل على ذلك أنها تتفاعل مع القلويات مثل الصودا الكاوية لأن حلقة البنزين فى الفينولات تزيد من طول الرابطة بين H-O وتضعفها فيسهل إنفصال أيون الهيدروجين لذا يعتبر الفينول حمض ويسمى بحمض الكربوليك.

	الكحول R—OH	الفينول C_6H_5—OH
أ- مع الصوديوم	RONa + H_2	C_6H_5—ONa + H_2
ب-مع هيدروكسيد الصوديوم	لا يتفاعل	C_6H_5—ONa + H_2O

٢ - تفاعل الفينول مع الأحماض الهالوجينية مقارنة بالكحول :

تؤثر حلقة البنزين على الرابطة بين ذرة كربون حلقة البنزين فى الفينول وذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل فتقصر هذه الرابطة وتزداد قوة . لذا لا يمكن نزع مجموعة الهيدروكسيل من الفينولات بتفاعلها مع الأحماض وذلك عكس الكحولات .

	الكحول	الفينول
مع HCl	R-OH + HCℓ ⟶ RCl + H_2O	C_6H_5—OH لا يحدث تفاعل لقوة الرابطة بين الأكسجين وحلقة البنزين

٣- نيترة الفينول :

يتفاعل الفينول مع حمض النيتريك المركز فى وجود حمض الكبريتيك المركز مكوناً ثلاثى نيترو الفينول ويسمى تجارياً بحمض البكريك وهو مادة متفجرة - كما يستخدم كمادة مطهرة لعلاج الحروق وهو يصبغ الجلد باللون الأصفر ولا تسهل إزالته ويبقى عدة أيام إلى أن تتجدد طبقة الجلد الخارجية (البشرة).

$$C_6H_5OH_{(l)} + 3HNO_{3(l)} \xrightarrow[H_2SO_4]{Conc.} C_6H_2(NO_2)_3OH_{(s)} + 3H_2O_{(l)}$$

ثلاثي نيتروفينول
حمض بكريك

٤- مع الفورمالدهيد : $H-\underset{|}{\overset{H}{C}}=O$

يتفاعل الفورمالدهيد مع الفينول وذلك بخلطهما فى وسط حمضى أو قاعدى ويكونان معاً بوليمر مشترك Copolymer ثم تجرى عملية بلمرة بالتكاثف ليتكون بوليمر الباكليت .

بوليمرات التكاثف : هى بوليمرات مشتركة تنتج عادة من ارتباط نوعين من المونمر ويخرج جزىء صغير مثل جزىء الماء .

$$n\,a-\square-a + n\,b-\bigcirc-b \longrightarrow -[\square-\bigcirc]_n- + 2n\,ab$$

بوليمر مشترك

وتتم أول هذه الخطوات بتفاعل جزىء من الفورمالدهيد مع جزيئين من الفينول ويخرج جزئ ماء - ثم ترتبط جزيئات البوليمر المشترك بالتتابع إلى أن يتكون بوليمر شبكى

والباكليت هو من أنواع البلاستيك الشبكى الذى يتحمل الحرارة وتكمن أهميته فى مقاومته للكهرباء فهو عازل جيد يستعمل فى عمل الأدوات الكهربائية وطفايات السجائر ولونه بنى قاتم .

الكشف عن الفينول :

١ - عند إضافة قطرات من محلول كلوريد الحديد (III) إلى محلول الفينول فى الماء يتكون لون بنفسجى .

٢ - عند إضافة ماء البروم إلى محلول الفينول فى الماء يتكون راسب أبيض.

تقويم الكحولات والفينولات

١ - أكتب نبذة مختصرة عن كل مما يأتى :

أ - حامضية الكحولات والفينولات
ب - الكحول المحول
ج - تفاعل تكوين الأستر
د - استخدامات الإيثانول
هـ - ثلاثى نترات الجليسرول
و - حمض البكريك

٢ - اختر من العمود (ب) ما يتناسب مع العمود (أ) :

(أ)	(ب)
١ - كحول ثلاثى الهيدروكسيل	١ - بيروجالول
٢ - كحول ثالثى	٢ - سوربيتول
٣ - كحول ثنائى الهيدروكسيل	٣ - فينول .
٤ - كحول ثانوى	٤ - حمض بكريك
٥ - 3، 2، 1 ثلاثى هيدروكسى بنزين	٥ - جليسرول
٦ - حمض الكربوليك	٦ - ايزوبروبيلى
٧ - ثلاثى نيتروفينول	٧ - ايثيلين جليكول
	٨ - 2 مثيل -2 بروبانول

٣ - كيف تجرى التجارب التالية موضحا إجابتك بالمعادلات :

أ- تكوين اسيتات الإيثيل
ب- أكسدة الإيثانول
جـ - تحضير ايثوكسيد الصوديوم

٤ - ما تأثير المواد التالية على الإيثانول :

أ- فلز الصوديوم
ب- كلوريد الهيدروجين
جـ - حمض الكروميك الساخن
د- حمض الكبريتيك المركز

٥ - ما تأثير المواد التالية على الفينول :

أ - الصوديوم
ب - الصودا الكاوية
جـ - حمض النيتريك المركز
د - الفورمالدهيد

٦- كيف تجرى التحويلات التالية مبيناً شروط التفاعل :

أ - المنتجات البترولية كبيرة السلسلة إلى إيثانول.

ب - الإيثانول إلى بروميد الإيثيل والعكس .

ج - الإيثيلين إلى إيثانول والعكس .

د - كحول إيزوبروبيلى إلى أسيتون .

هـ - الكلوروبنزين إلى فينول.

و - الفينول إلى بنزين والعكس.

٧ - أكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية ثم سمها التسمية الصحيحة :

١ - 2 - إيثيل - 1 - بروبانول

٢ - 2 - ميثيل - 3 - بيوتانول

٣ - 3- ايثيل - 2- بيوتانول

٤ - 1,1- ثنائى ميثيل - 1 - بيوتانول

٨ - رتب الكحولات الآتية ترتيبا تصاعدياً حسب درجة غليانها - علل اجابتك ؟

الجليسرول - الايثانول - الايثيلين جليكول - السوربيتول

٩ -

1- CH_3-CH_2-OH	2- $CH_3-CH_2-CH_2-OH$	3- $CH_3-CH(CH_3)-OH$
4- $CH_2(CH_3)-CH(CH_3)-OH$	5- $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$	6- $CH_3-C(CH_3)_2-OH$

اختر من الجدول السابق كل الإجابات الصحيحة لكل سؤال مما يأتى :

١ - الكحولات الثانوية .

٢ - المركبات التى لا تتأكسد باستخدام العوامل المؤكسدة المعتادة .

٣ - المركبات التى تتأكسد إلى كيتونات .

٤ - المركبات التى تعطى إيثرات عند تفاعلها مع حمض الكبريتيك عند 140°C .



الأحماض الكربوكسيلية
Carboxylic Acids

الأحماض الكربوكسيلية هى أكثر المواد العضوية حامضية ، إلا أنها ليست أحماضاً قوية مثل الأحماض غير العضوية كأحماض الهيدروكلوريك والكبريتيك والنيتريك وتكون الأحماض الكربوكسيلية مجموعة متجانسة من المركبات العضوية وتتميز بوجود مجموعة أو أكثر من مجموعات الكربوكسيل (-COOH)

وقد تتصل مجموعة الكربوكسيل بمجموعة الكيل لتكون الأحماض الأليفاتية . وإذا اتصلت مجموعة الكربوكسيل بحلقة بنزين مباشرة يتكون حمض أروماتى .

OH
R−C=O
حمض أليفاتى

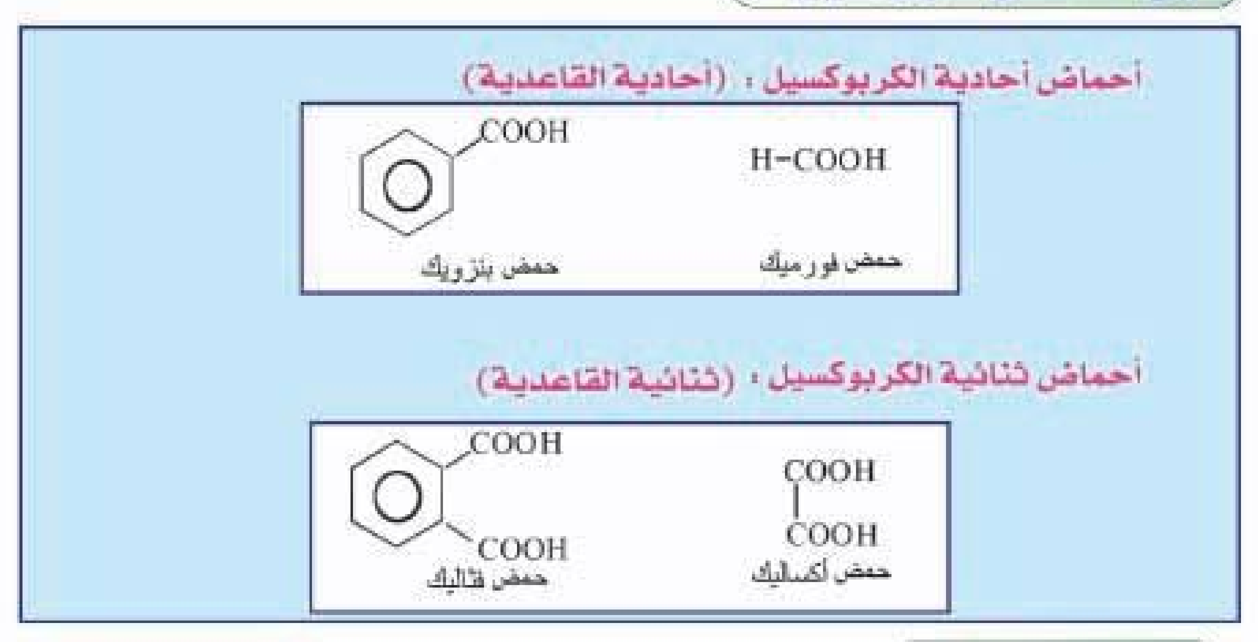
OH
C_6H_5−C=O
حمض أروماتى

ويطلق على الأحماض الأليفاتية المشبعة أحادية الكربوكسيل - الأحماض الدهنية .

نظراً لأن عدداً كبيراً من هذه الأحماض يوجد فى الدهون على هيئة استرات مع الجليسرين .

مجموعة الكربوكسيل المميزة للأحماض العضوية مجموعة مركبة من مجموعتى الكربونيل ($C = O$) والهيدروكسيل (-OH)

أنواع الأحماض الكربوكسيلية :



التسمية الشائعة :

تسمى الأحماض الكربوكسيلية عادة بأسمائها الشائعة المشتقة من الأسم اللاتينى أو الإغريقى للمصدر الذى حضرت منه . فمثلاً اشتق أسم حمض الفورميك من أسم النمل الأحمر (Formica) لأن الحمض حضر أول مرة من تقطير النمل المطحون وحمض الأستيك أو الخليك من الخل (Acetum) وحمض البيوتيريك من الزبدة (Butyrum) وحمض البالميتك من زيت النخيل (Palm Oil)

التسمية تبعاً للأيوباك :

بالرغم من أن التسمية الشائعة للأحماض هى الأكثر استخداماً عن بقية جميع المركبات العضوية الأخرى إلا أنه عند تسمية الحمض تبعاً للأيوباك يشتق اسم الحمض من الألكان المقابل الذى يحتوى على نفس عدد ذرات الكربون بإضافة المقطع (ويك) إلى نهاية أسم الالكان .

ويوضح الجدول التالى بعض الأحماض الكربوكسيلية وأسمائها الشائعة وأسمائها تبعاً لنظام الأيوباك :

الصيغة	اسم الحمض تبعاً لمصدره	الألكان المقابل الذى فيه نفس عدد ذرات الكربون	اسم الحمض تبعاً للأيوباك
$HCOOH$	حمض الفورميك النمل (Formica)	الميثان	حمض ميثانويك
CH_3COOH	حمض الأستيك الخل (Acetum)	الايثان	حمض ايثانويك
C_3H_7COOH	حمض البيوتيريك الزبدة (Butter)	البيوتان	حمض بيوتانويك
$C_{15}H_{31}COOH$	حمض البالمتيك زيت النخيل (Palm Oil)	هكسا ديكان به 16 ذرة كربون	هكساد يكانويك

وسنأخذ حمض الاستيك كمثال للأحماض الأليفاتية أحادية الكربوكسيل ونتعرف على طرق تحضير حمض الأستيك فى الصناعة :

١ - الطريقة الحيوية :

يحضر حمض الأستيك (الخل) فى مصر بأكسدة المحاليل الكحولية المخففة بواسطة أكسجين الهواء فى وجود البكتريا التى تعرف ببكتريا الخل .

٢ -تحضيره من الاستيلين :

يحضر حمض الأستيك فى الصناعة على نطاق واسع بالهيدرة الحفزية للأستيلين فينتج الأسيتالدهيد الذى يتأكسد بدوره إلى الحمض بسهولة .

$$\underset{\text{أستيلين}}{HC\equiv CH_{(g)}} + H_2O_{(l)} \xrightarrow[HgSO_4(60^\circ C)]{H_2SO_4(40\%)} \underset{\text{أسيتالدهيد}}{CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O_{(l)}} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{حمض أستيك}}{CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=O_{(l)}}$$

الخواص العامة للأحماض الأليفاتية :

الخواص الفيزيائية :

تتدرج الخواص الفيزيائية للأحماض العضوية بزيادة الكتلة الذرية . فالأحماض الأربعة الأولى منها سوائل كاوية لها رائحة نفاذة تامة الذوبان فى الماء . أما الأعضاء التالية فسوائل زيتية القوام كريهة الرائحة شحيحة الذوبان فى الماء ثم بزيادة الكتل الجزيئية نجد أحماضاً صلبة عديمة الرائحة وغير قابلة للذوبان فى الماء . وعند مقارنة درجات غليان الأحماض الكربوكسيلية بدرجات غليان الكحولات التى تتساوى معها فى عدد ذرات الكربون أو الكتلة الجزيئية نجد أن درجة غليان الأحماض العضوية أعلى، ويعزى هذا إلى أن الرابطة الهيدروجينية فى الأحماض تعمل على تجميع الجزيئات فى تجمعات . فيرتبط جزئ الحمض مع جزئ حمض آخر برابطتين هيدروجينيتين .

```
       O------H—O
      //         \
R—C              C—R
      \          //
       O—H------O
```

الحمض	الكتلة الجزيئية	درجة الغليان	الكحول	الكتلة الجزيئية	درجة الغليان
الفورميك	46	100°C	الإيثانول	46	78°C
الأستيك	60	118°C	البروبانول	60	98°C

الخواص الكيميائية :

١ - خواص تعزى إلى أيون الهيدروجين :

الخاصية الحامضية :

تظهر الخاصية الحامضية فى الأحماض الكربوكسيلية فى تفاعلها مع الفلزات (التى تسبق الهيدروجين فى السلسلة الكهروكيميائية) والأكاسيد والهيدروكسيدات وأملاح الكربونات والبيكربونات لتكوين الأملاح العضوية .

$$2\,CH_3COOH_{(aq)} + Mg_{(s)} \longrightarrow (CH_3COO)_2Mg_{(aq)} + H_{2(g)}$$

أسيتات ماغنسيوم

$$CH_3COOH_{(aq)} + NaHCO_{3(s)} \longrightarrow CH_3COONa_{(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

أسيتات صوديوم



٢ - خواص تعزى إلى مجموعة الهيدروكسيل :

تكوين الاسترات :

تتفاعل الأحماض العضوية مع الكحولات لتكوين الأستر والماء .

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + H-OR \xrightarrow[Conc.]{H_2SO_4} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR + H_2O$$

٣ - خواص تعزى إلى مجموعة الكربوكسيل :

تختزل الأحماض الكربوكسيلية بواسطة الهيدروجين فى وجود عامل حفز مثل كرومات النحاس عند درجة $200^\circ C$ ، ويمكن تحضير الإيثانول من حمض الأستيك بهذه الطريقة . ويعتبر هذا التفاعل عكس تفاعل أكسدة الكحولات إلى أحماض .

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH_{(aq)} + 2H_{2(g)} \xrightarrow[200^\circ C]{CuCrO_4} CH_3CH_2OH_{(v)} + H_2O_{(v)}$$

الكشف عن حمض الأستيك :

١ - كشف الحامضية :

عند إضافة الحمض إلى ملح كربونات أو بيكربونات صوديوم يحدث فوران ويتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون الذى يعكر ماء الجير .

٢ - كشف تكوين الاستر (الأسترة) :

تتفاعل الأحماض مع الكحولات لتكوين الاسترات المميزة برائحتها الذكية (روائح لأنواع مختلفة من الزهور أو الفواكه تبعاً لنوع الكحول والحمض).

الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية

الأحماض الأروماتية هى مركبات تحتوى على مجموعة كربوكسيل أو أكثر متصلة مباشرة بحلقة بنزين ويمثل حامض البنزويك الأحماض الأروماتية أحادية الكربوكسيل (أحادية القاعدية) ومن أمثلة الأحماض الثنائية الكربوكسيل (ثنائية القاعدية) حامض الفثاليك .

COOH — حمض بنزويك (أحادى القاعدية)

COOH, COOH — حمض فثاليك (ثنائى القاعدية)

COOH, OH — حمض سلسليك

ويمكن تحضير حامض البنزويك بأكسدة الطولوين باستخدام المواد المؤكسدة المناسبة ، فمثلاً يحضر تجارياً بأكسدة الطولوين بالهواء الجوى عند درجة الحرارة 400°C وفى وجود خامس أكسيد الفاناديوم .

$$2\ C_6H_5CH_3 + 3O_{2(g)} \xrightarrow[400^\circ C]{V_2O_5} 2\ C_6H_5COOH_{(aq)} + 2H_2O_{(v)}$$

والأحماض الأروماتية عامة أقوى قليلاً من الأحماض الأليفاتية وأقل ذوباناً فى الماء وأقل تطايراً، وتفاعلات مجموعة الكربوكسيل تشبه تلك الموجودة فى الأحماض الأليفاتية ويتمثل ذلك فى تكوين أملاح مع الفلزات أو هيدروكسيداتها أو كربوناتها وتكوين استرات مع الكحولات .

$$C_6H_5COOH_{(l)} \xrightarrow{NaOH} C_6H_5COONa_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حمض بنزويك ← ملح بنزوات صوديوم

$$C_6H_5COOH_{(l)} \xrightarrow[(HCl)\ جاف]{C_2H_5OH} C_6H_5COOC_2H_{5(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حمض بنزويك ← استر بنزوات الايثيل

الأحماض العضوية فى حياتنا :

١ - حمض الفورميك H-COOH

هو الحمض الذى يفرزه النمل الأحمر دفاعاً عن نفسه ويستخدم فى صناعة الصبغات والمبيدات الحشرية والعطور وفى العقاقير والبلاستيك .

٢ - حمض الاستيك CH_3COOH

حمض الاستيك النقى 100% نفاذ الرائحة يتجمد عند 16°C على هيئة بلورات شفافة تشبه الثلج لذا يسمى حمض الخليك الثلجى ويستخدم حمض الخليك المخفف 4% على هيئة الخل فى المنازل ويعتبر مادة أولية هامة فى تحضير الكثير من المركبات العضوية مثل الحرير الصناعى والصبغات والمبيدات الحشرية - والإضافات الغذائية .

٣ - حمض البنزويك :



وهو شحيح الذوبان فى الماء لذا يحول إلى ملحه الصوديومى والبوتاسيومى ليكون قابلاً للذوبان فى الماء ويسهل امتصاصه بالجسم . وتستخدم بنزوات الصوديوم 0.1% فى معظم الأغذية المحفوظة كمادة حافظة لأنها تمنع نمو الفطريات على هذه الأغذية .

٤ - حمض الستريك :

```
      H
      |
H — C — COOH
      |
HO— C — COOH
      |
 H— C — COOH
      |
      H
```

يوجد فى الموالح مثل الليمون 5.7% والبرتقال 1% وهو يمنع نمو البكتريا على الأغذية لأنه يقلل من الرقم الهيدروجينى (pH) وله استخدامات صناعية كثيرة ويضاف إلى الفاكهة المجمدة ليحافظ على لونها وطعمها .

٥ - حمض اللاكتيك :

```
       OH
       |
CH3 — CH — COOH
```

يوجد فى اللبن نتيجة لفعل الإنزيمات التى تفرزها بعض أنواع البكتريا على سكر

اللبن (اللاكتوز) . كما يتولد فى الجسم نتيجة للمجهود الشاق ويسبب تقلصاً فى العضلات .

٦- حمض الاسكوربيك فيتامين جـ (C)

وهو من الفيتامينات التى يحتاجها الجسم بكميات قليلة ويوجد فى الحمضيات (الموالح) والفواكهة والخضراوات مثل الفلفل الأخضر .

وهو يتحلل بالحرارة وفعل الهواء ويؤدى نقصه إلى تدهور بعض الوظائف الحيوية فى الجسم وإلى الاصابة بمرض الاسقرابوط ، والذى من أعراضه نزيف اللثة وتورم المفاصل.

٧- حمض السلسليك :

تصنع منه كثير من مستحضرات التجميل الخاصة بالجلد لإعطائه النعومة أو للحماية من أشعة الشمس وفى القضاء على الثآليل الجلدية وحب الشباب، كما يستخدم أيضاً فى صناعة الإسبرين.

٨- الأحماض الأمينية : Amino acids

تعرف الأحماض الأمينية بأنها مشتقات أمينية للأحماض العضوية ، وأبسط أنواع الأحماض الأمينيـــــة هو حمض الجلايسين ويسمى أيضا بحمض الأمينواستيك NH_2CH_2COOH ويتكون نتيجة لإحلال مجموعة أمينو (NH_2 -) محل ذرة هيدروجين من مجموعة الألكيل الموجودة فى جزىء حمض الأستيك .

$$(-NH_2) + (H)CH_2COOH \longrightarrow NH_2CH_2COOH$$

مجموعة أمينو — حمض أستيك — حمض جلايسين (حمض أمينو أستيك)

والأحماض الأمينية الموجودة فى الطبيعة متعددة ولكن يوجد منها عشرون حمضا فقط فى البروتينات الطبيعية . وتتميز الأحماض الأمينية الموجودة فى البروتينات بأنها جميعاً من نوع الألفا أمينو أى أن مجموعة الأمينو تكون متصلة بذرة الكربون ألفا (α) وهى التى تلى مجموعة الكربوكسيل مباشرة .

$$R - \overset{\alpha}{CH}(NH_2) - COOH$$

وتعتبر البروتينات بوليمرات للأحماض الأمينية .



تقويم الأحماض العضوية

١- أى من المركبات الآتية يعتبر حمضا كربوكسيليا ؟

1- $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

2- CH_3-CHO

3- $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$

4- $HOOC-CH_2-CH_3$

5- $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

٢ - أكتب الصيغ البنائية للمواد التى لها الصيغة الكيميائية الآتية :

١ - حمض أروماتى ثنائى الكربوكسيل . $C_8H_6O_4$

٢ - حمض أروماتى به مجموعتى كربوكسيل وهيدروكسيل $C_7H_6O_3$

٣ - حمض أليفاتى ثنائى الكربوكسيل $C_2H_2O_4$

٤ - أثير اليفاتى $C_4H_{10}O$

٥ - ثلاثة كحولات لهم الصيغة الجزينية $C_4H_{10}O$

٣ - أكتب الصيغ الكيميائية للأحماض التالية :

١ - حمض الفورميك .

٢ - حمض الاستيك .

٣ - حمض البنزويك .

٤ - حمض السلسليك .

٥ - 2,2 - ثنائى ميثيل حمض البيوتانويك

٦ - 3,2 - ثنائى كلورو حمض الهكساديكانويك .

٧ - 4,2 - ثنائى كلورو حمض البنزويك .

٤ - أكتب الصيغة البنائية للحمض الناتج من أكسدة ما يأتى :

1- CH_3OH 2- CH_3-CHO

3- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

4- $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

٥ - اكتب أسماء المركبات الآتية ثم وضح كيف تحضر كل منها بطريقة التعادل :

1- CH_3COOK 3- C_6H_5COONa

2- $(HCOO)_2Ca$ 4- $CH_3-CH_2-COONa$

٦ -

حمض اكساليك	حمض إيثانويك	حمض فورميك
حمض بنزويك	حمض بيوتريك	حمض سلسليك

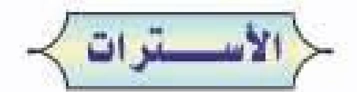
من الجدول السابق أذكر ما يأتى :

١ - حمض أحادى الكربوكسيل .

٢ - حمض ثنائى الكربوكسيل .

٣ - حمض عدد ذرات الكربون فيه تساوى عدد مجموعات الكربوكسيل .

٤ - حمض يحتوى على مجموعتين وظيفيتين .



الأسترات

الاسترات هى نواتج إتحاد الأحماض الكربوكسيلية مع الكحولات ، ويمثل ذلك بالمعادلة العامة .

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\boxed{OH\ +\ H}\ OR \rightleftharpoons R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR\ +\ H_2O$$

حامض   كحول   إستر

وتنتشر الإسترات بكثرة فى الطبيعة فهى توجد فى كل من المواد النباتية والحيوانية وكثير من الاسترات يتميز برائحة ذكية وهى التى تمد الفواكة والأزهار والزيوت العطرية برائحتها والنكهة الخاصة بها . وقد حضرت إسترات عضوية عديدة لإنتاج العطور والنكهات تجارياً وتستخدم إما بمفردها أو ممزوجة بمركبات طبيعية ، وتقل رائحة الإسترات تدريجيا بإرتفاع الكتل الجزيئية للكحولات والأحماض المستخدمة فى تكوينها كما تتغير طبيعة الأستر من سائل ذى رائحة ذكية إلى جسم صلب شمعى عديم الرائحة تقريباً ... والشموع التى يمثلها شمع النحل ما هى إلا إسترات ذات كتل جزيئية مرتفعة، والزيوت والدهون هى استرات مشتقة من الجليسرين وهو كحول ثلاثى الهيدروكسيل مع أحماض دهنية عالية .

ويسمى الاستر باسم الشق الحامضى وأسم الألكيل من الكحول ويتضح ذلك من الأمثلة الآتية :

$C_6H_5-COOC_2H_5$	$CH_3COOCH_2CH_3$	$HCOOCH_3$
بنزوات الإيثيل	أسيتات الإيثيل	فورمات الميثيل

والطريقة المباشرة لتحضير الإستر هى بتفاعل الحامض الكربوكسيلى مع الكحول فمثلاً يتكون أسيتات الإيثيل بتفاعل حامض الأستيك مع كحول الإيثيلى :

$$CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_{5(aq)} + H_2O_{(l)}$$

حامض أستيك   كحول الإيثيل   أسيتات الإيثيل

ولكن نظراً لأن هذا التفاعل انعكاسى حيث يتحلل الأستر مائياً إلى الحامض والكحول فإنه

يفضل استخدام مادة نازعة للماء مثل حامض الكبريتيك المركز أو غاز كلوريد الهيدروجين الجاف للتخلص من الماء الناتج.

الخواص الفيزيائية :

الاسترات معظمها سوائل - تقل درجة غليانها كثيراً عن درجات غليان الأحماض أو الكحولات المتساوية معها فى الكتلة الجزيئية وذلك لعدم احتوائها على مجموعة الهيدروكسيل القطبية الموجودة فى كل من الكحولات والأحماض التى تتسبب فى ربط جزيئاتها معاً بالروابط الهيدروجينية .

الكتلة الجزيئية		الحمض	الكحول	الاستر
60		CH_3COOH	C_3H_7OH	$HCOOCH_3$
	درجة الغليان	118°C	97.8°C	31.8°C
74		C_2H_5COOH بروبيونيك	C_4H_9OH بيوتانول	CH_3COOH_3 اسيتات ميثيل
	درجة الغليان	141°C	118°C	57°C

الخواص الكيميائية :

١ - التحلل المائى : ينتج من التحلل المائى للإستر كحول وحامض أو بعبارة أخرى فإن هذا التفاعل عكس عملية الأسترة السابقة .

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR + H_2O \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + R\,OH$$

أ - ويمكن إتمام هذا التحلل المائى باستخدام حامض معدنى مخفف كعامل مساعد ويسمى (التحلل المائى الحمضى) .

$$H_3C-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{H^+} CH_3COOH_{(aq)} + C_2H_5OH_{(l)}$$

ب ـ وكذلك يمكن إجراء التحلل المائى بالتسخين مع قلوى مائى حيث يتكون الكحول وملح الحامض ويسمى (التحلل المائى القاعدى) أو التصبن (حيث أن الصابون هو أملاح الصوديوم لأحماض كربوكسيلية عالية) .

$$\underset{\text{أسيتات أيثيل}}{CH_3COOC_2H_{5(l)}} + NaOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{أسيتات صوديوم}}{CH_3COONa_{(aq)}} + C_2H_5OH_{(l)}$$

$$\underset{\text{بنزوات الأيثيل}}{C_6H_5COOC_2H_{5(l)}} + NaOH_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{بنزوات صوديوم}}{C_6H_5COONa_{(aq)}} + C_2H_5OH_{(l)}$$

٢ - التحلل بالأمونيا : تتفاعل الأسترات مع الأمونيا لتكون أميد الحامض والكحول (التحلل النشادرى)؛

$$\underset{\text{أسيتات الأيثيل}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OC_2H_{5(l)}} + NH_{3(g)} \longrightarrow \underset{\text{أسيتاميد}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-NH_{2(l)}} + C_2H_5OH_{(l)}$$

$$\underset{\text{بنزوات الأيثيل}}{C_6H_5-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OC_2H_{5(l)}} + NH_{3(g)} \longrightarrow \underset{\text{بنزاميد}}{C_6H_5-\overset{\overset{O}{||}}{C}-NH_{2(l)}} + C_2H_5OH_{(l)}$$

الإسترات فى حياتنا

١ - الاسترات كمكسبات طعم ورائحة :

تتميز الاسترات بروائح ذكية جعلت منها مواد مهمة فى كثير من الصناعات الغذائية كمكسبات طعم ورائحة ويبين الجدول التالى بعض هذه الاسترات الشائعة الاستخدام :

الاســـتر	الصيغة الكيميائية	الرائحة
فورمات الايزوبيوتيل	$H-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-CH_2-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{\|}{CH}}}-CH_3$	الكريز
اسيتات البروبيل	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-C_3H_7$	الكمثرى
فورمات البنزيل	$H-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-CH_2-C_6H_5$	المشمش
بيوتانوات الميثيل	$CH_3-(CH_2)_2-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-CH_3$	الأناناس
فورمات البروبيل	$H-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-C_3H_7$	التفاح
اسيتات البنتيل	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-O-C_5H_{11}$	الموز

(للإطلاع فقط)

٢ - الاسترات كدهون وزيوت:

الزيوت والدهون عبارة عن استرات ناتجة من تفاعل الجليسرول مع الأحماض العضوية لذا تسمى جزيئاتها بثلاثى الجلسريد triglyceride لأن كل جزىء منها يتكون من تفاعل جزىء واحد من الجليسرين (كحول ثلاثى الهيدروكسيل) مع ثلاثة جزيئات من الأحماض الدهنية التى قد تكون من نوع واحد ولكن غالباً ما تكون مختلفة وقد تكون السلسلة الكربونية لهذه الأحماض طويلة أو قصيرة مشبعة أو غير مشبعة .

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + \begin{array}{l} HO-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R_1 \\ HO-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R_2 \\ HO-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R_1 \\ | \\ CH-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R_2 \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R_3 \end{array} + 3\,H_2O$$

جليسرين — ثلاثة أحماض دهنية — أستر ثلاثى الجليسريد — ثلاثة جزيئات ماء

ملحوظة : التحلل المائى للدهن أو الزيت (استر ثلاثى الجليسريد) فى وجود مادة قلوية قوية مثل NaOH أو KOH تسمى بعملية التصبن وهى الأساس الصناعى لتحضير كل من الجليسرين والصابون .

٣ - الاسترات كبوليمرات (البولى استر) :

البولى استرات هى بوليمرات تنتج من عملية تكاثف مشتركة لمونومرين أحداهما لجزئ ثنائى الحامضية والآخر كحول ثنائى الهيدروكسيل .

وأشهر أنواع البولى استرات المعروفة هو نسيج الداكرون الذى يصنع بأسترة حمض التيرفثاليك والاثيلين جليكول .

$$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HO-CH_2-CH_2-OH$$

حمض تيرفثاليك   ايثيلين جليكول

$$\downarrow -H_2O$$

$$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-OH$$

حامض   كحول

وتستمر عملية التكاثف كيميائياً بأن يهاجم الكحول طرف الجزىء من ناحية الحمض أو يهاجم الحمض طرف الجزىء من ناحية الكحول وبتكرار عملية التكاثف يتكون جزىء طويل جداً يسمى البولى استر ونظراً لخمول الداكرون تصنع منه أنابيب لاستبدال الشرايين التالفة ، كما تصنع منه صمامات القلب الصناعية .

٤ - الاسترات كعقاقير طبية :

تستخدم الاسترات العضوية فى عمل كثير من العقاقير وأشهرها وأبسطها هو الأسبرين وزيت المروخ (الذى يستخدم كدهان موضعى حيث يمتص عن طريق الجلد لتخفيف الآلام الروماتيزمية).

والحمض العضوى المستخدم فى تحضير هذين العقارين هو حمض السلسليك الذى يحتوى على مجموعتى الكربوكسيل والهيدروكسيل ويمكنه أن يتفاعل كحمض أو كحول (فينول) ويتبين ذلك من التفاعلات التالية :

حمض السلسليك + ميثانول ⟵ زيت المروخ (سلسيلات ميثيل) $+ H_2O$

$$C_6H_4(OH)-C(=O)-OH + H-O-CH_3 \longrightarrow C_6H_4(OH)-C(=O)-O\,CH_3 + H_2O$$

حمض السلسليك + حمض استيك ⟵ أسبرين (استيل حمض السلسليك) $+ H_2O$

$$C_6H_4(COOH)-O-H + HO-C(=O)-CH_3 \longrightarrow C_6H_4(COOH)-O-C(=O)-CH_3 + H_2O$$

الأسبرين :

يعتبر الأسبرين من أهم العقاقير التى تخفف آلام الصداع وتخفض الحرارة - كما يقلل تجلط الدم فيمنع حدوث الأزمات القلبية والمادة الفعالة فى الأسبرين هى حمض السلسليك إلا أن إضافة مجموعة الاستيل إليه (CH_3CO-) تجعله عديم الطعم تقريباً وتقلل من حموضته .

ويتحلل الأسبرين فى الجسم لينتج حمض السلسليك وحمض الأستيك .

$$C_6H_4(COOH)-O-C(=O)-CH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_4(COOH)(OH) + CH_3-C(=O)-OH$$

وهى أحماضاً تسبب تهيجاً لجدار المعدة وقد تسبب قرحة للمعدة - لذا ينصح الأطباء بتفتيت حبة الأسبرين قبل بلعها أو أخذها مذابة فى الماء. وهناك أنواع من الأسبرين تكون مختلطة بمادة قلوية مثل هيدروكسيد الألومنيوم لتعادل الحموضة الناتجة .

تقويم الأسترات

(١)

الاسبرين	$(COO)_2Ca$	$C_6H_5COOCH_3$
$CH_3COOC_6H_5$	فيتامين جـ	الداكرون

من الجدول السابق حدد ما يلى:

١ - الاسترات .

٢ - أحماض كربوكسيلية .

٣ - الأستر الناتج من تفاعل حمض البنزويك مع الميثانول .

٤ - المركبين الايزوميرين .

٢ - لماذا يقل ذوبان استر معين فى الماء عن الحمض المقابل الذى به نفس عدد ذرات الكربون.

٣ - أكتب الأسماء الشائعة وبنظام الأيوباك للاسترات الآتية :

1- $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$

2- $H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$

3- $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$

4- $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3$

5- $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_6H_5$

٤ -

اسيتات ميثيل	اسيتات صوديوم	حمض ايثانويك
فورمات ميثيل	اسيتات بوتاسيوم	فورمات ايثيل

من الجدول السابق وضح ما يلى :

١ - الاسترات .

٢ - أملاح الأحماض الكربوكسيلية .

٣ - المركبات المسماه بنظام الأيوباك .

٤ - المركبات التى توجد بها مشابهة جزيئية .

٥ -

$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-CH_3$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O^- Na^+$	CH_3-CH_2-COOH
$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_3$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OH$	$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-C_2H_5$

من الجدول السابق حدد ما يلى :

١ - المركبات التى تنتج عند تميؤها حمض الايثانويك

٢ - المركبات التى يستخدم حمض الايثانويك فى تحضيرها .

٣ - المركبات التى تتفاعل مع محلول الصودا الكاوية .

٤ - المركبات التى تعطى فوران مع بيكربونات الصوديوم .

٦ - ما الأسم الكيميائى لكل مما يأتى :

١ - الأسبرين .

٢ - الزيوت والدهون .

٣ - التفلون .

٤ - فيتامين C

٥ - TNT

٦ - PVC